



# Etude rhéologique d'une suspension d'hydrates en tant que fluide frigoporteur diphasique. Résultats expérimentaux et modélisation

Myriam Darbouret

## ► To cite this version:

Myriam Darbouret. Etude rhéologique d'une suspension d'hydrates en tant que fluide frigoporteur diphasique. Résultats expérimentaux et modélisation. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005. Français. NNT : . tel-00012125

**HAL Id: tel-00012125**

**<https://theses.hal.science/tel-00012125>**

Submitted on 12 Apr 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 387 GP

## THESE

présentée par

Myriam DARBOURET

Pour obtenir le grade de

Docteur

de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne

Spécialité : **Génie des Procédés**

**ETUDE RHEOLOGIQUE D'UNE SUSPENSION D'HYDRATES EN  
TANT FLUIDE FRIGOPORTEUR DIPHASIQUE  
RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELISATION**

Soutenue à Saint-Etienne, le 7 décembre 2005

### Membres du jury

Président :	<b>Prof. Michel LANCE</b>	LMFA - Ecole Centrale de Lyon, Ecully
Rapporteurs :	<b>Prof. Denis FLICK</b>	Institut National Agronomique de Paris Grignon
	<b>Prof. Osmann SARI</b>	EIVD, Yverdon-les-Bains, Suisse
Examineurs :	<b>Dr. Mohamed BEN LAKHDAR</b>	HeatCraft Refrigeration, Genas
Directeurs de thèse:	<b>Prof. Michel CURNIL</b>	Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
	<b>Prof. Jean-Michel HERRI</b>	Centre SPIN, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne



## Remerciements

Ces trois années de thèse ont été très enrichissantes aussi bien d'un point de vue scientifique que relationnel, c'est pourquoi je te tiens à remercier tous ceux qui ont contribué, à leur façon, à rendre ce travail agréable.

Pour leur appui scientifique je tiens tout d'abord à remercier mes deux directeurs de thèse Messieurs Jean-Michel HERRI et Michel COURNIL. Je leur suis très reconnaissante de la confiance qu'ils m'ont chacun témoignée au cours de ces trois années de collaboration. Je tiens également à les féliciter pour l'ambiance amicale qu'ils contribuent à faire régner au sein de l'équipe « cristallisation ».

D'autre part, pour avoir lu entièrement le manuscrit de thèse et apporté des remarques constructives sur mon travail de doctorat, je remercie sincèrement les professeurs Denis FLICK et Osmann SARI.

Cette thèse a été menée dans le cadre d'un projet régional en partenariat avec HeatCraft Refrigeration et le LMFA de l'Ecole Centrale Lyon. Je remercie très chaleureusement Dr. Mohamed BEN LAKHDAR pour ses conseils dans le domaine de la réfrigération, et le professeur Michel LANCE pour ses conseils avisés dans le domaine de la mécanique des fluides. Je suis très honorée qu'ils aient tous deux accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Une grande partie de cette thèse est basée sur des études expérimentales. Le bon déroulement de ces études a été garanti par le travail remarquable réalisé par les techniciens Fabien CHAUVY, Richard DROGO et Alain LALLEMAND. Je te tiens à ce qu'ils sachent combien j'ai apprécié travailler avec eux et je les en remercie.

Pour les bons moments partagés, je remercie chaleureusement les collègues de l'équipe « hydrates » et « agrégats », à commencer par mes collègues de bureau (par ordre d'apparition) : Marie-Line Zanota, Mylène Lubert, Sandra Jacquier, Duc Nguyen Hong, et les voisins de couloir : Andrée-Aimée Toucas, Frédéric Gruy, Annie Fidel-Dufour, Ana Cameirao, Nicolas Thonnet, Assane Thiam, Luc Véchet,...

Une pensée particulière est adressée à Florence Delaporte qui a œuvré pour nous faire participer à des projets de vulgarisation scientifique tous plus intéressants les uns que les autres. La BD «  $\text{CH}_4\bullet\text{H}_2\text{O}$  » est l'aboutissement d'un travail collaboratif très enrichissant.

Enfin, pour sa patience et son soutien au cours de ces trois dernières années, je remercie tout particulièrement Nicolas. Merci aussi à maman, Christian, Martin, Céline, Yves-Marie, Maxime, Axel, Juliette et Laurène pour tous les moments de bonheur partagés ces dernières années.



## Résumé

Les fluides frigoporteurs diphasiques sont des suspensions de cristaux solides. Exploitant l'énergie de changement de phase solide/liquide, ils sont intéressants d'un point de vue énergétique pour le transport du froid. De plus, leur utilisation est un moyen de réduire les quantités de réfrigérants classiques utilisés. Des coulis de glace sont actuellement mis en place dans le domaine de la réfrigération. Cette technologie peut être étendue vers d'autres domaines d'application, à d'autres domaines de températures : la congélation et la climatisation.

Pour une application en climatisation, nous étudions une solution de TBAB (Bromure de Tetra-ButylAmmonium). A pression atmosphérique et pour des températures positives, cette solution cristallise pour former des composés similaires à la glace : des hydrates. Les propriétés physiques de la solution initiale et sa capacité à cristalliser ont tout d'abord été étudiées. Nous avons mis en évidence la possibilité de former deux types de cristaux de natures différentes.

Un dispositif expérimental permettant la caractérisation rhéologique des fluides frigoporteurs diphasiques a été élaboré. Les suspensions sont formées dans un échangeur à surface brossée et caractérisées par des mesures de débit et pertes de charge en conduites cylindriques.

Les coulis d'hydrates de TBAB peuvent être décrits par un modèle de type « fluide de Bingham ». Nous montrons que les paramètres rhéologiques (viscosité apparente et contrainte seuil) dépendent non seulement de la teneur en particules mais aussi du type d'hydrate en suspension et de la concentration initiale de la solution. La contrainte seuil est interprétée par les forces d'interactions entre particules de type Van der Waals.

Enfin, d'éventuels effets de stratification sont modélisés par une méthode de différences finies. Le principe est de calculer les profils de vitesse et de concentration en particules au cours de l'écoulement d'une suspension de cristaux en conduite. Les calculs sont validés par les profils de vitesse obtenus expérimentalement par P. Reghem (2002). Ce modèle permet d'évaluer l'influence du profil de concentration en particules sur les pertes de charge.

**Mots-clés:** *Cristallisation, Rhéologie, Hydrates, Interactions inter-particules, Transport de froid*



## Abstract

Secondary two-phase fluids are suspensions of solid crystals. Thanks to the melting latent heat, they present a great interest for cold transportation. Moreover, they are a mean of reducing the amount of classical refrigerant. In the refrigeration field, ice slurries are already used. The goal is now to extend this technology to other temperature ranges suitable for other applications like freezing or air-conditioning.

For an air-conditioning application, a TBAB (Tetra-ButylAmmonium Bromide) aqueous solution is studied. Under atmospheric pressure and for positive temperatures, this solution crystallizes into ice-like compounds named “hydrates”. First, the physical properties of the aqueous solution and its crystallisation conditions were studied. Two different types of hydrates can appear.

The goal of the experimental set-up is to study the rheological behaviour of two-phase fluids. Slurries are made in brushed-surface heat exchanger and pumped into pipes where flow rates and pressure drops are measured.

The rheological behaviour of TBAB hydrates slurries can be described using a Bingham fluid model. We highlight that the two rheological parameters, which are the apparent viscosity and the yield shear stress, depend on the volume fraction of crystal of course, but also on the hydrate type, and on the initial concentration of the solution. The yield shear stress is interpreted as the consequence of the Van der Waals inter-particle interaction forces.

Finally, possible stratification effects are modelled with a finite difference method. The principle is to calculate particle concentration and velocity profiles following the flow of the slurry. Calculations are validated with experimental velocity profiles published by P. Reghem (2002). This model underlines the influence of the particle distribution in the pipe on pressure drops.

**Keywords :** *Crystallization, Rheology, Hydrates, Inter-particle interactions, Cold transportation*





# Nomenclature

## Dimensions :

$A$ : Intensité de courant électrique	$N$ : Quantité de matière
$L$ : Longueur	$T$ : Temps
$M$ : Masse	$\Theta$ : Température

## Lettres latines

Symbole	Description	Unité	Dimension
$A$	Constante de Hamaker	J	$ML^2T^{-2}$
$A, A_b, A_h$	Sections de la conduite, du lit mobile, de la zone hétérogène	$m^2$	$L^2$
$C$	Concentration volumique	$mol.l^{-1}$	$NL^{-3}$
$COP$	Coefficient de Performance	-	-
$D$	Diamètre interne de la conduite	m	L
$\mathcal{D}$	Coefficient de diffusion de matière	$m^2.s^{-1}$	$L^2T^{-1}$
$D_p$	Diamètre de particule	m	L
$e$	Vecteur unitaire de base	-	-
$E_A$	Energie dissipée par un mouvement de fluide au sein d'un agrégat	J	$ML^2T^{-2}$
$E_e$	Energie élastique d'une liaison particule-particule	J	$ML^2T^{-2}$
$E_f$	Energie dissipée par les particules en suspension	J	$ML^2T^{-2}$
$E_{sep}$	Energie de séparation de deux particules	J	$ML^2T^{-2}$
$E_V$	Energie dissipée par frottements visqueux	J	$ML^2T^{-2}$
$f$	Fréquence de rotation de la pompe	Hz	$T^{-1}$
$f$	Coefficient de perte de charge linéaire	-	-
$f$	Dimension fractale	-	-
$F_A$	Force d'interaction de Van der Waals	N	$MLT^{-2}$
$F_b$	Force exercée par la paroi sur le lit mobile	N	$MLT^{-2}$
$g$	Accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$	$LT^{-2}$
$H$	Distance inter-particules	m	L
$J$	Flux diffusif de quantité de matière	$mol.s^{-1}.m^{-2}$	$NL^{-2}T^{-1}$
$L$	Longueur de la conduite	m	L
$M$	Masse molaire	$g.mol^{-1}$	$MN^{-1}$

Symbole	Description	Unité	Dimension
$n$	Indice de l'écoulement	-	-
$n_b$	Nombre de liaisons entre particules au sein d'un agrégat	$\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$\text{L}^{-3}\text{T}^{-1}$
$n_C$	Nombre de chocs entre objets par unité de temps et volume	$\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$\text{L}^{-3}\text{T}^{-1}$
$n_{sep}$	Nombre de liaisons rompues par unité de temps et volume	$\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$\text{L}^{-3}\text{T}^{-1}$
$N$	Nombre d'hydratation de l'hydrate	-	-
$P$	Pression	Pa	$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$
$\mathcal{P}$	Pression généralisée $\mathcal{P} = P + \rho g z$	Pa	$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$
$\Delta P$	Pression différentielle	Pa	$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$
$Q$	Débit volumique	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$	$\text{L}^3\text{T}^{-1}$
$R$	Rayon interne de la conduite	m	L
$R_i$	Rayon d'un agrégat de $i$ particules élémentaires	m	L
$s$	Rapport des masses volumiques solide et liquide $s = \rho_l / \rho_s$	-	-
$S$	Aire de l'interface par unité de longueur	$\text{m}^2/\text{m}$	L
$S$	Facteur de structure	-	-
$t$	Temps	s	T
$T$	Température	K	$\Theta$
$TBAB\ x\%$	Solution aqueuse de TBAB de fraction massique $x\%$		
$\bar{U}$	Vitesse débitante	$\text{m}.\text{s}^{-1}$	$\text{LT}^{-1}$
$U_b, U_h$	Vitesses moyennes du lit mobile et de la zone hétérogène	$\text{m}.\text{s}^{-1}$	$\text{LT}^{-1}$
$U^l, U^s$	Vitesses moyennes des phases liquide et solide	$\text{m}.\text{s}^{-1}$	$\text{LT}^{-1}$
$U_\rho$	Vitesse barycentrique de mélange $\rho^m U_\rho = \Phi \rho_s U^s + (1 - \Phi) \rho_l U^l$		
$\mathbf{v}$	Vecteur vitesse	$\text{m}.\text{s}^{-1}$	$\text{LT}^{-1}$
$V$	Potentiel d'interaction	V	$\text{ML}^2\text{T}^{-3}\text{A}^{-1}$
$V_0$	Fraction volume de fluide immobilisé au sein d'un agrégat	-	-
$w$	Vitesse de glissement d'une particule par rapport au fluide	$\text{m}.\text{s}^{-1}$	$\text{LT}^{-1}$
$x$	Fraction massique	-	-
$x, y, z$	Coordonnées cartésiennes d'espace	-	-

Lettres grecques

Symbole	Description	Unité	Dimension
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	$s^{-1}$	$T^{-1}$
$\delta$	Epaisseur du lit mobile	m	L
$\delta$	Epaisseur de la couche adsorbée	m	L
$\zeta$	Potentiel- $\zeta$		
$\eta$	Viscosité intrinsèque	-	-
$\theta$	Température	$^{\circ}C$	$\Theta$
$\lambda$	Coefficient de pertes de charge	-	-
$\mu_l$	Viscosité dynamique de la phase liquide	Pa.s	$M.L^{-1}T^{-1}$
$\mu_0$	Viscosité dynamique apparente	Pa.s	$M.L^{-1}T^{-1}$
$\nu$	Viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$	$L^2T^{-1}$
$\rho_s, \rho_l, \rho^m$	Masse volumique de la phase solide, de la phase liquide et de la suspension	$kg/m^3$	$M.L^{-3}$
$\tau$	Contrainte de cisaillement	Pa	$M.L^{-1}T^{-2}$
$\tau_0$	Contrainte de cisaillement seuil	Pa	$M.L^{-1}T^{-2}$
$\tau_w, \tau_I$	Contrainte de cisaillement à la paroi, à l'interface	Pa	$M.L^{-1}T^{-2}$
$\phi$	Angle de frottement interne (dans le lit de particules)	-	-
$\Phi$	Fraction volumique en solide	-	-
$\Phi_m$	Fraction volumique de compactage maximal	-	-
$\Phi_p, \Phi_F$	Fractions volumiques en particules et en agrégats	-	-
$\psi$	Facteur de forme	-	-

### Nombres adimensionnels

$Bm$	Nombre de Bingham	$Bm = \frac{\tau_0 D}{\mu_0 \bar{U}}$	-	-
$He$	Nombre d'Heström	$He = \frac{\rho \tau_0 D^2}{\mu_0^2}$	-	-
$Re$	Nombre de Reynolds	$Re = \frac{\rho \bar{U} D}{\mu}$	-	-
$Re_p$	Nombre de Reynolds de particule	$Re = \frac{\rho_s \bar{U} D_p}{\mu_l}$	-	-
$Sc$	Nombre de Schmidt	$Sc = \frac{\nu}{\mathcal{D}}$	-	-

### Indices

$eff$	Effectif	-	-
$g$	Phase glace	-	-
$H$	Phase hydrate	-	-
$L$	Phase liquide	-	-
$s$	Phase solide	-	-
$TBAB$	Bromure de Tetra-n-Butylammonium	-	-

# Sommaire

Remerciements	i
Résumé	iii
Abstract	v
Nomenclature	vii
Sommaire	xi
Liste des figures	xiii
Liste des tableaux	xix
<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>Partie 1 : Etat de l’art</b>	<b>3</b>
Chapitre 1.1 : Un procédé industriel : les fluides frigoporteurs diphasiques.....	5
Chapitre 1.2 : Notions de rhéologie.....	13
Chapitre 1.3 : Viscosité des suspensions homogènes.....	19
Chapitre 1.4 : Comportement rhéologique d'une suspension et interactions entre particules.....	25
Chapitre 1.5 : Ecoulements stratifiés.....	37
Chapitre 1.6 : Les coulis de glace et d'hydrates : des suspensions particulières.....	51
<b>Partie 2 : Matériels et Méthodes</b>	<b>57</b>
Chapitre 2.1 : Fluides étudiés.....	59
Chapitre 2.2 : Cristallisation en coulis de glace et d'hydrates.....	71
Chapitre 2.3 : Dispositifs expérimentaux de caractérisation des coulis.....	87
Chapitre 2.4 : Protocole expérimental.....	94
Chapitre 2.5 : Méthode d'exploitation des données expérimentales.....	99
<b>Partie 3 : Résultats expérimentaux</b>	<b>107</b>
Chapitre 3.1 : Cristallisation et Ecoulement en conduites horizontales.....	109
Chapitre 3.2 : Comportement des coulis de glace en conduites horizontales.....	123
Chapitre 3.3 : Comportement des coulis d’hydrates de TBAB en conduites horizontales.....	129
Chapitre 3.4 : Interprétation des résultats expérimentaux.....	141
Chapitre 3.5 : Comparaison des résultats expérimentaux avec la littérature.....	157

<b>Partie 4 : Modélisation des écoulements de suspensions</b>	<b>163</b>
Chapitre 4.1 : Construction du modèle.....	165
Chapitre 4.2 : Méthode de résolution numérique.....	175
Chapitre 4.3 : Résultats des simulations numériques.....	183
 <b>Retour au procédé industriel</b>	 <b>197</b>
<b>Conclusions et Perspectives</b>	<b>199</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>201</b>
<b>Annexes</b>	

## Liste des Figures

### Partie 1 : Etat de l'art

Figure 1.1-1 : Succession des fluides frigorigènes utilisés (Calm, 2002b)	6
Figure 1.1-2 : Principe de fonctionnement d'une installation utilisant une boucle secondaire	7
Figure 1.1-3 : Eléments d'une installation fonctionnant avec un frigoporteur diphasique	9
Figure 1.1-4 : Différents types d'échangeurs à surfaces raclées ou brossées	9
Figure 1.1-5 : Phénomène de stratification observée dans une cuve de stockage d'un coulis de glace (Bel, 1996)	10
Figure 1.2-1 : Différents comportements rhéologiques des fluides a- Sans contrainte critique, b- Avec contrainte critique (Midoux, 1993)	14
Figure 1.3-1 : Volume effectif d'un agrégat	22
Figure 1.3-2 : Influence de la concentration sur le comportement d'une suspension (Quemada, 1996 ; Tadros, 1996)	24
Figure 1.4-1 : Types d'interactions entre particules (Tadros, 1996)	26
Figure 1.4-2 : Comportement rhéologique de suspensions de sphères dures (Tadros, 1996)	27
Figure 1.4-3 : Comportement rhéologique de suspensions stabilisées par encombrement stérique (Tadros, 1996)	29
Figure 1.4-4 : Agrégat soumis à un champ de cisaillement	30
Figure 1.5-1 : Classification des régimes d'écoulement des suspensions	38
Figure 1.5-2 : Pertes de charge en fonction de la vitesse moyenne pour différents régimes (Turian et Yuan, 1977)	38
Figure 1.5-3 : Evolution de la vitesse d'une particule initialement au repos dans un fluide au repos	41
Figure 1.5-4 : Modèles à deux ou trois couches (Doron & Barnea 1987, 1993)	44
Figure 1.5-5 : Représentation des forces considérées dans le modèle à deux couches (Doron <i>et al.</i> , 1987)	45
Figure 1.5-6 : Allures des profils de concentration pour différents régimes d'écoulement	47
Figure 1.5-7 : Allures des profils de vitesse pour différents régimes d'écoulement	49
Figure 1.6-1 : Mobile « vane » pour l'étude rhéologique des suspensions	52
Figure 1.6-2 : Evolution de l'indice de comportement du coulis de glace en fonction de la fraction massique en glace (Ben Lakhdar, 1998)	53
Figure 1.6-3 : Domaines d'utilisation des coulis de glace (Snoek, 1993)	54
Figure 1.6-4 : Rhéogrammes de coulis d'hydrates de TBAB (Hayashi <i>et al.</i> (2000))	55
Figure 1.6-5 : Dépense énergétique liée au pompage en fonction de la teneur en hydrates de TBAB	55



## Partie 2 : Matériels et Méthodes

Figure 2.1-1 : Indice de réfraction d'un mélange d'HYCOOL-25 et d'eau distillée	60
Figure 2.1-2 : Allure des cristaux de TBAB et d'une solution de TBAB	63
Figure 2.1-3 : Indice de réfraction d'une solution de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB	61
Figure 2.1-4 : pH d'une solution de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB	64
Figure 2.1-5 : Conductivité électrique d'une solution de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB	64
Figure 2.1-6 : Principe de la mesure de la masse volumique de solutions de TBAB	65
Figure 2.1-7 : Evolution de la masse volumique d'une solution de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB, à température ambiante	65
Figure 2.1-8 : Masses volumiques de solutions de TBAB en fonction de leur fraction massique en TBAB et de leur température	66
Figure 2.1-9 : Comparaison des pertes de charge mesurées et calculées pour une solution liquide de TBAB ( $x_0 = 0,15$ )	68
Figure 2.1-10 : Viscosité dynamique d'une solution de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB	69
Figure 2.1-11 : Viscosité cinématique d'une solution de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB	69
Figure 2.2-1 : Diagramme d'équilibre d'une solution aqueuse de Formiate de Potassium	71
Figure 2.2-2 : Evolution de la température au cours de la cristallisation de HYCOOL-25	72
Figure 2.2-3 : Fraction massique en glace d'un coulis de HYCOOL-25 en fonction de sa température (Melinder, 1997)	73
Figure 2.2-4 : Schéma du dispositif expérimental	74
Figure 2.2-5 : Aspect d'un coulis d'hydrate de TBAB	75
Figure 2.2-6 : Evolution de la température au cours de la cristallisation des hydrates de TBAB ( $x_0 = 0,35$ , $\theta_f = 12,3^\circ\text{C}$ )	75
Figure 2.2-7 : Evolution de la température au cours de la dissociation des hydrates de TBAB ( $x_0 = 0,35$ )	76
Figure 2.2-8 : Diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB obtenu expérimentalement	77
Figure 2.2-9 : Diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB publié par Oyama et al. (2005)	77
Figure 2.2-10 : Phénomène de sursaturation. $t_A$ , $t_B$ : temps d'induction ( $x_0 = 0,20$ )	78
Figure 2.2-11 : Structure d'un hydrate de TBAB déterminée par rayons X: semi-clathrate (Francks, 1973)	80
Figure 2.2-12 : Structure de l'hydrate de type B obtenue par analyse rayons X- N = 38 (Shimada, 2005)	80
Figure 2.2-13 : Diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB publié par Lipkowski <i>et al.</i> (2002)	80
Figure 2.2-14 : Protocole expérimental de détermination de la masse volumique des hydrates de TBAB	82
Figure 2.2-15 : Masse volumique de l'hexane liquide en fonction de sa température	82
Figure 2.3-1 : Schéma du dispositif expérimental avec conduites horizontales	88
Figure 2.3-2 : Cryostat utilisé	88
Figure 2.3-3 : Balais « maison » utilisés pour le brossage des parois	89

Figure 2.3-4 : Principe de fonctionnement d'une pompe à engrenages (GOTEC)	90
Figure 2.3-5 : Schéma du débitmètre Coriolis (notice d'utilisation)	91
Figure 2.3-6 : Principe de fonctionnement du débitmètre Coriolis	91
Figure 2.3-7 : Système d'acquisition de données	92
Figure 2.3-8 : Schéma du dispositif expérimental avec conduites verticales	92
Figure 2.4-1 : Evolution de la température en différents points de la boucle au cours d'un essai	96
Figure 2.4-2 : Evolution du débit et des pertes de charge dans chaque conduite au cours d'un essai	97
Figure 2.4-3 : Evolution de la température, du débit et de la perte de charge au cours de l'étape 4 du protocole expérimental	97
Figure 2.5-1 : Cas d'une conduite horizontale	100
Figure 2.5-2 : Cas d'une conduite verticale	101

### Partie 3 : Résultats expérimentaux

Figure 3.1-1 : Répartition des sondes de température le long de la boucle de mesure	109
Figure 3.1-2 : Evolution de la température de HYCOOL-25 en fonction de la distance parcourue	110
Figure 3.1-3 : Evolution de la température de TBAB 15% en fonction de la distance parcourue	106
Figure 3.1-4 : Influence du fluide transporté sur les performances de la pompe	111
Figure 3.1-5 : Evolution du débit et de la perte de charge mesurée sur une conduite horizontale ( $D=3/4$ " - TBAB 20% - $f=40$ Hz)	112
Figure 3.1-6 : Evolution des différents paramètres mesurés à l'apparition des premiers cristaux de glace	114
Figure 3.1-7 : Principe de la méthode des moments a- cas de la glace, b- cas des hydrates de TBAB	115
Figure 3.1-8 : Influence du point de prélèvement sur la composition du coulis	116
Figure 3.1-9 : Masse volumique théorique d'un coulis de TBAB en fonction de sa température et de la concentration de la solution initiale	117
Figure 3.1-10 : Evolution de la masse volumique d'un coulis de glace de HYCOOL-25	118
Figure 3.1-11 : Observation de la transition laminaire/turbulent pour des liquides	119
Figure 3.1-12 : Observation de la transition laminaire/turbulent pour une suspension peu concentrée ( $\Phi \approx 0,05$ )	119
Figure 3.1-13 : Cas d'une suspension concentrée ( $\Phi \approx 0,27$ )	120
Figure 3.1-14 : Evolution du nombre de Reynolds critique en fonction du nombre d'Hedström pour une suspension modélisée comme un fluide de Bingham (Schetz <i>et al.</i> 1999)	121
Figure 3.2-1 : Evolution de la perte de charge en fonction de la vitesse débitante pour des coulis de glace de Hycool-25, pour différentes fractions volumiques en glace et dans des conduites de diamètres différents (3/4" et 1/2")	123
Figure 3.2-2 : Choix d'un modèle rhéologique à partir des données expérimentales	124
Figure 3.2-3 : Détermination graphique de l'indice de l'écoulement	125
Figure 3.2-4 : Détermination graphique de la consistance $k$ du fluide	126

Figure 3.2-5 : Rhéogrammes des coulis de glace	127
Figure 3.2-6 : Evolution de la viscosité apparente avec la vitesse de cisaillement a- Conduite $\frac{1}{2}$ " ; b- Conduite $\frac{3}{4}$ "	128
Figure 3.3-1 : Evolution de la perte de charge en fonction de la vitesse débitante pour un coulis d'hydrate de type A ( $x_0 = 0,35$ )	129
Figure 3.3-2 : Choix d'un modèle rhéologique à partir des résultats expérimentaux	130
Figure 3.3-3 : Indice d'écoulement des coulis d'hydrates de TBAB ( $x_0 = 0,35$ )	131
Figure 3.3-4 : Pseudo-rhéogrammes des coulis d'hydrates de TBAB	132
Figure 3.3-5 : Méthode de détermination d'une viscosité apparente et d'une contrainte seuil à partir des données expérimentales	133
Figure 3.3-6 : Evolution de la viscosité apparente d'un coulis d'hydrate de TBAB de type A ( $x_0 = 0,35$ ) avec la fraction volumique en solide	135
Figure 3.3-7 : Evolution de la viscosité apparente d'un coulis d'hydrate de TBAB de type B ( $x_0 = 0,15$ ) avec la fraction volumique en solide	135
Figure 3.3-8 : Evolution de la viscosité apparente d'un coulis d'hydrate de TBAB en fonction du type d'hydrate en suspension et de sa fraction volumique ( $x_0 = 0,20$ )	136
Figure 3.3-9 : Evolution de la contrainte seuil d'un coulis d'hydrate de TBAB de type A ( $x_0 = 0,35$ ) avec la fraction volumique en solide	136
Figure 3.3-10 : Evolution de la contrainte seuil d'un coulis d'hydrate de TBAB de type B ( $x_0 = 0,15$ ) avec la fraction volumique en solide	137
Figure 3.3-11 : Evolution de la contrainte seuil d'un coulis d'hydrate de TBAB en fonction du type d'hydrate en suspension et de sa fraction volumique ( $x_0 = 0,20$ )	137
Figure 3.4-1 : Comparaison des viscosités relatives des coulis d'hydrates de TBAB de types A et B (Conduite $\frac{3}{4}$ ")	142
Figure 3.4-2 : Comparaison des viscosités relatives des coulis d'hydrates de TBAB de types A et B (Conduite $\frac{1}{2}$ ")	142
Figure 3.4-3 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique en particules pour différentes valeurs de $\Phi_m$ , selon Graham <i>et al.</i> (1984)	143
Figure 3.4-4 : Comparaison des viscosités relatives mesurées avec les valeurs calculées par le modèle de Graham <i>et al.</i> (Conduite $\frac{3}{4}$ ")	144
Figure 3.4-5 : Comparaison des viscosités relatives mesurées avec les valeurs calculées par le modèle de Graham <i>et al.</i> (Conduite $\frac{1}{2}$ ")	144
Figure 3.4-6 : Comparaison des contraintes seuils des coulis d'hydrates de TBAB de types A et B (Conduite $\frac{3}{4}$ ")	146
Figure 3.4-7 : Comparaison des contraintes seuils des coulis d'hydrates de TBAB de types A et B (Conduite $\frac{1}{2}$ ")	146
Figure 3.4-8 : Evolution de la distance moyenne entre particules en fonction de la fraction volumique en particules pour une suspension homogène	148
Figure 3.4-9 : Influence de $\Phi_m$ et de la constante de Hamaker (A) sur la contrainte seuil calculée ( $D_p = 20 \mu m$ )	149
Figure 3.4-10 : Influence de la taille des particules sur la contrainte seuil calculée ( $\Phi_m = 0,65$ )	149
Figure 3.4-11 : Evolution de la contrainte seuil avec la fraction volumique en particules. Valeurs expérimentales et calculées pour la conduite $\frac{3}{4}$ "	151
Figure 3.4-12 : Evolution de la contrainte seuil avec la fraction volumique en particules. Valeurs expérimentales et calculées pour la conduite $\frac{1}{2}$ "	151

Figure 3.4-13 : Comparaison des ordres de grandeur des vitesses de flottaison des particules et de la vitesse d'entraînement ( $D_p \sim 100 \mu m$ )	152
Figure 3.4-14 : Comparaison des temps caractéristiques d'entraînement et de flottaison des particules ( $D_p \sim 100 \mu m$ )	153
Figure 3.4-15 : Influence de la teneur en particules sur le profil de vitesse ( $U = 0,50 \text{ m.s}^{-1}$ ) a- Hydrates de TBAB de type A ( $x_0 = 0,35$ ) b- Hydrates de TBAB de type B ( $x_0 = 0,15$ )	156
Figure 3.4-16 : Influence de la vitesse moyenne sur le profil de vitesse ( $\Phi = 0,35$ ) a- Hydrates de TBAB de type A ( $x_0 = 0,35$ ) b- Hydrates de TBAB de type B ( $x_0 = 0,15$ )	156
Figure 3.5-1 : Comparaison de la consistance des coulis de glace de Hycool-25 avec celle des coulis de glace obtenus avec un mélange eau/éthanol (Ben Lakhdar, 1998)	158
Figure 3.5-2 : Comparaison de l'indice d'écoulement des coulis de glace de Hycool-25 avec celui des coulis de glace obtenus avec un mélange eau/éthanol (Ben Lakhdar, 1998)	158
Figure 3.5-3 : Comparaison qualitative des viscosités et contraintes seuil expérimentales obtenues sur les coulis de TBAB (à droite) avec les paramètres de Casson proposés par Doetsch (2001)	160
Figure 3.5-4 : Comparaison du modèle de Doetsch avec notre modèle de contrainte seuil ( $A=8.10^{-20} \text{ J}$ , $\Phi_m=0,60$ )	160
Figure 3.5-5 : Comparaison des rhéogrammes obtenus par Doetsch avec nos résultats expérimentaux	161

#### Partie 4 : Modélisation des écoulements de suspensions

Figure 4.1-1 : Représentation de la formation d'un lit de particules ( $\rho_l > \rho_s$ )	165
Figure 4.2-1 : Discrétisation du domaine de calcul	175
Figure 4.2-2 : Indexation des points de calcul	176
Figure 4.2-3 : Allure du système linéaire permettant de déterminer le profil de vitesse dans une section de conduite (Cas général avec lit mobile)	177
Figure 4.2-4 : Intérêt de l'introduction de la fonction de pondération $\alpha$	179
Figure 4.2-5 : Structure du programme principal	181
Figure 4.3-1 : Comparaison des résultats dans le cas d'un régime hétérogène	183
Figure 4.3-2 : Comparaison des résultats dans le cas d'un régime à lit mobile	184
Figure 4.3-3 : Comparaison des résultats dans le cas d'un régime à lit fixe	184
Figure 4.3-4 : Comparaison des résultats pour une fraction volumique de 20% et différentes moyennes	185
Figure 4.3-5 : Evolution des profils de vitesse et de concentration calculés en fonction de la distance parcourue dans la conduite et pour différentes suspensions	187
Figure 4.3-6 : Evolution, en fonction de la distance parcourue : a- de la perte de charge linéaire, b- de la viscosité relative, c- de l'épaisseur du lit mobile, d- des vitesses moyennes de chaque couche	189
Figure 4.3-7 : Evolution, en fonction de la distance parcourue : a- de la perte de charge totale linéaire, b- de la viscosité relative	190
Figure 4.3-8 : Visualisation des régimes d'écoulement en fonction des conditions d'écoulement – Cas des billes de PP – $D=0,05$	191

---

Figure 4.3-9 : Visualisation des régimes d'écoulement en fonction des conditions d'écoulement – Cas des coulis de glace de HYCOOL a- $D_p = 900 \mu\text{m}$ b- $D_p = 300 \mu\text{m}$	191
Figure 4.3-10 : Visualisation des régimes d'écoulement des coulis d'hydrates de TBAB en fonction des conditions d'écoulement ( $D = 0,016 \text{ m}$ ) a- Hydrates de type A ( $x_0 = 0,35$ ), b- Hydrates de type B ( $x_0 = 0,15$ )	192
Figure 4.3-11 : Influence du régime d'écoulement sur la perte de charge calculée ( $x_0 = 0,35$ - $D_p = 8 \mu\text{m}$ )	193
Figure 4.3-12 : Comparaison des pertes de charge calculées et mesurées en fonction de la vitesse moyenne du coulis ( $D = 0,016 \text{ m}$ )	194

---

## Liste des Tableaux

### Partie 1 : Etat de l'art

Tableau 1.1-1 : Propriétés de quelques hydrates de réfrigérants	12
Tableau 1.2-1 : Classement des matériaux en fonction de leur comportement en cisaillement simple (Midoux, 1993)	13
Tableau 1.2-2 : Différents comportements rhéologiques (Midoux, 1993)	15
Tableau 1.2-3 : D'autres lois rhéologiques de fluides « indépendants du temps » (Midoux, 1993)	16
Tableau 1.2-4 : Description de quelques rhéomètres classiques	17
Tableau 1.3-1 : Exemples de lois de viscosité de suspension en fonction de la teneur en particules	21
Tableau 1.4-1 : Equivalence entre l'approche de Firth <i>et al.</i> et l'approche par dimension fractale	32
Tableau 1.4-2 : Expressions des énergies mises en jeu (Firth <i>et al.</i> 1976a, b,c ; 1980)	36
Tableau 1.5-1 : Corrélations empiriques pour la prédiction des pertes de charge d'une suspension (Turian et Yuan, 1977)	39
Tableau 1.5-2 : Expressions de la vitesse de flottaison d'une particule en suspension	43
Tableau 1.5-3 : Expressions de la vitesse de sédimentation d'une suspension	44
Tableau 1.5-4 : Corrélations pour le calcul de la diffusivité turbulente	48
Tableau 1.6-1 : Comportement rhéologique des coulis de glace (d'après Ayel, 2003)	53

### Partie 2 : Matériels et Méthodes

Tableau 2.1-1 : Données fournies par HydroCool	59
Tableau 2.1-2 : Propriétés physiques de HYCOOL-25 (Melinder, 1997)	60
Tableau 2.1-3 : Propriétés du TBAB	62
Tableau 2.1-4 : Résultats de tests de toxicité réalisés sur du TBAB solide (Obata, 2003)	62
Tableau 2.1-5 : Valeurs de masses volumiques obtenues en fonction de la fraction massique en TBAB et de la température de solutions de TBAB ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	66
Tableau 2.1-6 : Valeurs des coefficients d'extrapolation	67
Tableau 2.1-7 : Viscosités dynamiques et cinématiques des solutions de TBAB	70
Tableau 2.2-1 : Températures de dissociation mesurées pour les hydrates de TBAB	77
Tableau 2.2-2 : Composition des hydrates de TBAB	81
Tableau 2.2-3 : Détermination de la masse volumique de l'hydrate de type A	83
Tableau 2.2-4 : Détermination de la masse volumique de l'hydrate de type B	83
Tableau 2.2-5 : Propriétés thermophysiques de la glace et des hydrates de TBAB	85

Tableau 2.3-1 : Propriétés du cryostat utilisé	89
Tableau 2.3-2 : Propriétés du débitmètre Coriolis	90
Tableau 2.3-3 : Propriétés et instrumentation des conduites	92
Tableau 2.5-1 : Expression des paramètres utiles à l'étude rhéologique en fonction de la loi utilisée	103
Tableau 2.5-2 : Expression du nombre de Reynolds pour différents modèles de comportement rhéologique	105

### Partie 3 : Résultats expérimentaux

Tableau 3.1-1 : Performances de la pompe en fonction de la nature du fluide	111
Tableau 3.1-2 : Variation relative de la masse volumique des coulis de TBAB ( $\Phi = 0,30$ )	117
Tableau 3.2-1 : Valeurs des paramètres rhéologiques des coulis de glace de HYCOOL-25	127
Tableau 3.3-1 : Domaine de validité de l'Eq. 3.3-7	134
Tableau 3.4-1 : Valeurs de $\Phi_m$ pour différents types d'arrangements de sphères monodisperses (Kitanovski, 2005)	143
Tableau 3.4-2 : Fractions volumiques de compactage maximal introduites dans les différents cas	145
Tableau 3.4-3 : Valeurs des constantes de Hamaker calculées pour chaque coulis	147
Tableau 3.4-4 : Valeurs des paramètres de calcul de la contrainte seuil pour chaque type de coulis	150
Tableau 3.4-5 : Comparaison des propriétés physiques des coulis d'hydrates issus de solutions de TBAB 15% et de TBAB 35%	153
Tableau 3.4-6 : Propriétés physiques des coulis de glace obtenus à partir d'une solution de HYCOOL-25	154
Tableau 3.5-1 : Références bibliographiques fournissant des relations empiriques	157

### Partie 4 : Modélisation des écoulements de suspensions

Tableau 4.1-1 : Comparaison des deux types d'écoulement	173
Tableau 4.2-1 : Conditions limites utilisées selon les cas	179

## INTRODUCTION GENERALE

Pour répondre aux exigences des protocoles de Kyoto sur les changements climatiques, et de Montréal sur la protection de la couche d'ozone, les fluides frigopORTEURS diphasiques également appelés « coulis de glace » prennent progressivement place sur le marché de la réfrigération. En effet, le développement de la technologie des boucles secondaires permet de réduire la charge en réfrigérants classiquement utilisés (CFC, HFC, HCFC), ceux-ci ayant un impact nocif sur l'environnement. Ces boucles secondaires contiennent un fluide frigopORTEUR chargé d'acheminer le froid depuis la machine frigorifique jusqu'aux postes utilisateurs. Les fluides diphasiques sont de bons frigopORTEURS d'un point de vue énergétique, dans la mesure où ils exploitent l'énergie relativement importante de changement de phase solide/liquide ( $\sim 300 \text{ kJ/kg}$  dans le cas de la glace).

En France, certaines grandes surfaces utilisent déjà ces coulis de glace dans les Meubles Frigorifiques de Vente (MFV) à « froid positif », destinés à la conservation des produits réfrigérés (maintenus à des températures voisines de  $5^\circ\text{C}$ ). Dans ce cas, les fluides considérés sont des mélanges eau/alcool ou eau/glycol. Avec de tels mélanges, la température de cristallisation de la glace est abaissée de façon à la placer dans le domaine d'utilisation du fluide. Les coulis ont alors des températures de l'ordre de  $-15^\circ\text{C}$ .

L'objectif est maintenant d'étendre cette technologie vers des applications fonctionnant dans d'autres domaines de températures, telles que la congélation ou la climatisation.

Dans le cas des MFV à « froid négatif », utilisés pour maintenir les denrées alimentaires congelées à des températures de l'ordre de  $-18^\circ\text{C}$ , il s'agit de produire un fluide frigopORTEUR diphasique dont la température est de l'ordre de  $-35^\circ\text{C}$ . L'idée est alors d'utiliser des solutions aqueuses contenant un additif adapté, abaissant la température de cristallisation de la glace jusqu'à une température comprise entre  $-20^\circ\text{C}$  et  $-30^\circ\text{C}$ .

Le projet européen ICE-COOL, auquel notre équipe a participé, visait à étendre la technologie des coulis de glace à la congélation. Ce projet européen prend fin en décembre 2005. La phase de démonstration industrielle a débuté en juillet 2005, dans un supermarché Auchan de la ville de Mâcon.

Dans le cas de la climatisation, l'objectif est de maintenir un volume d'air à une température de l'ordre de  $20^\circ\text{C}$ . En conséquence, pour des raisons de confort, il n'est pas possible d'utiliser des coulis de glace dont les températures sont trop basses. Ainsi, les climatiseurs actuels fonctionnent avec un fluide monophasique dont la température est comprise entre  $+6^\circ\text{C}$  et  $+12^\circ\text{C}$ .

Afin de transposer la technologie des fluides frigopORTEURS diphasiques à des applications de climatisation, il est alors nécessaire d'utiliser un composé dont la température de changement de phase est comprise entre  $+6^\circ\text{C}$  et  $+12^\circ\text{C}$ . L'objectif de ce travail de thèse est de proposer un fluide frigopORTEUR diphasique adapté à cette application et d'étudier ses propriétés de transport. Il ne peut donc pas s'agir d'une suspension de glace. Par contre, des cristaux hautement similaires à la glace, les hydrates, peuvent constituer des candidats intéressants car ils se forment à des températures positives.

Les hydrates de gaz, responsables de bouchage dans les conduites pétrolières, ont longtemps été la bête noire des pétroliers. Aujourd'hui, ils sont peu à peu envisagés en tant que solutions



industrielles, tant pour leurs propriétés énergétiques que pour leur capacité à emprisonner certaines molécules au sein de leur structure cristalline. L'ensemble de ces thématiques fait l'objet de recherche au sein du centre SPIN.

D'une manière générale, cette étude aborde des problématiques scientifiques de cristallisation, d'écoulements diphasiques, d'agglomération de particules solides en écoulement et de sédimentation, qui font partie des thématiques de recherche de l'équipe cristallisation dans laquelle cette thèse a été réalisée.

Ce document rassemble les résultats des travaux de recherche menés au cours de ce doctorat sur les coulis de glace pour une application en congélation, et sur les coulis d'hydrates pour une application dans le domaine de la climatisation industrielle. Il se compose de quatre parties.

La première partie permet de situer cette étude dans son contexte scientifique en présentant plus en détails les enjeux environnementaux, ainsi que le principe de fonctionnement du procédé industriel concerné. Elle dresse ensuite un état de l'art sur les thématiques de la rhéologie en général et des suspensions en particulier. Les effets des interactions entre particules, ou de leur sédimentation, sur le comportement macroscopique d'une suspension sont ensuite abordés. Enfin, quelques résultats concernant le cas particulier des coulis de glace sont présentés.

Dans le cas de la congélation, une solution de formiate de potassium (nommée HYCOOL) a été étudiée. La solution retenue pour une application de climatisation est une solution aqueuse de Bromure de Tetra-ButylAmmonium (TBAB). La deuxième partie présente tout d'abord les propriétés physiques de ces fluides. Elle présente ensuite le dispositif et protocole expérimentaux mis en place pour étudier les suspensions particulières formées par la cristallisation de ces solutions liquides. La difficulté de l'étude expérimentale réside dans la fragilité des cristaux en suspension, sensibles aux variations de température et aux contraintes mécaniques.

La troisième partie détaille les étapes et les résultats de l'étude rhéologique des coulis de glace et des coulis d'hydrates de TBAB. Alors que les coulis de glace de HYCOOL peuvent être modélisés comme des fluides d'Ostwald de Waele, les coulis d'hydrates de TBAB sont correctement décrits par une loi de comportement de type « fluide de Bingham ». Leurs viscosité apparente et contrainte seuil dépendent de la concentration du coulis en particules.

La quatrième partie, enfin, propose une modélisation des écoulements de suspensions par une méthode de différences finies. Le principe en est de suivre les phénomènes de sédimentation des particules solides transportées par un liquide en écoulement au cours de son parcours. Si les phénomènes de stratification sont importants, il est possible de voir apparaître un lit de particules sur l'une ou l'autre des parois de la conduite. Une approche multicouche est alors adoptée. Les pertes de charge correspondantes sont également calculées.

Ce projet a bénéficié d'un financement de la part de la région Rhône-Alpes dans le cadre du programme « AVENIR », dans la mesure où il entre dans la thématique prioritaire « développement durable ». Il a été réalisé au centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, en partenariat avec la société HeatCraft Refrigeration, représentée par Dr. M. Ben Lakhdar, et le LMFA (Laboratoire de Mécanique des Fluides et d'Acoustique) de l'Ecole Centrale Lyon, représenté par Prof. M. Lance.

# PARTIE 1 : ETAT DE L'ART

Chapitre 1.1 : Un procédé industriel : les fluides frigoporteurs diphasiques_____	5
1- Enjeux environnementaux.....	5
2- Technologie des boucles secondaires.....	6
3- Principe des installations avec coulis de glace.....	7
4- Des coulis de glace aux coulis d'hydrates.....	11
Chapitre 1.2 : Notions de Rhéologie_____	13
1- Généralités .....	13
2- Comportements indépendants du temps.....	13
3- Comportements dépendants du temps.....	16
4- Quelques rhéomètres classiques.....	17
Chapitre 1.3 : Viscosité des suspensions homogènes_____	19
1- Lois de viscosité des suspensions.....	19
2- Différents domaines de concentration.....	22
Chapitre 1.4 : Comportement rhéologique d'une suspension et interactions entre particules_____	25
1- Différentes natures d'interactions.....	25
2- Lien entre comportement rhéologique et nature des interactions.....	27
3- Phénomène d'agrégation au sein d'une suspension.....	29
4- Interprétation de la contrainte seuil.....	32
5- Conclusion.....	36
Chapitre 1.5 : Ecoulements stratifiés_____	37
1- Régimes d'écoulement et pertes de charge.....	37
2- Vitesse de flottaison d'une particule – Vitesse de sédimentation d'une suspension..	40
3- Modélisation par une approche « multicouche » .....	44
4- Champs locaux : Profils de concentration et de vitesse.....	45
5- Conclusion.....	49
Chapitre 1.6 : Les coulis de glace et d'hydrates : des suspensions particulières	51
1- Difficultés expérimentales.....	51
2- Modélisation rhéologique des coulis de glace.....	52
3- Phénomène de stratification.....	54

4- Comportement des coulis d'hydrates de TBAB.....	54
--	----

## **Un procédé industriel : Les fluides frigopORTEURS diphAsiques**

La production de froid a un impact non négligeable sur l'environnement. Si la pollution générée est due, à 80%, à la consommation énergétique des installations, les 20% restant sont attribués aux fuites de gaz frigorigènes. Les deux principaux objectifs pour limiter cet impact sont alors la réduction des émissions de réfrigérants dans l'atmosphère et l'amélioration de la performance énergétique des installations.

L'application visée à travers notre étude est l'utilisation de fluides frigopORTEURS diphAsiques dans le domaine de la congélation ou de la climatisation.

Nous souhaitons, dans un premier temps, préciser les enjeux environnementaux du développement d'une telle technologie. Nous décrivons ensuite le principe de ce procédé de production et de distribution du froid.

### **1. Enjeux environnementaux**

Les fluides frigorigènes traditionnellement utilisés dans les systèmes de production de froid sont les CFC (ChloroFluoroCarbones), les HCFC (HydroChloroFluoroCarbones) et les HFC (HydroFluoroCarbones). Néanmoins, ces fluides ne sont pas sans effet sur l'environnement. Ainsi, les débats mondiaux sur le développement durable, la protection de la couche d'ozone ou encore le réchauffement de la planète, ont donné lieu à une forte législation concernant leur utilisation.

#### **1.1. Protocole de Montréal**

Le protocole de Montréal (1987) réglemente les produits nuisibles à la couche d'ozone. Dès 1996, les pays développés ont été amenés à ne plus utiliser les CFC. Les HCFC, quant à eux, devront être complètement supprimés à échéance 2030. De plus, à partir de 2020, ils seront uniquement tolérés dans les systèmes de climatisation ou de réfrigération déjà existants.

En revanche, les HFC, qui ne contiennent pas de Chlore et qui sont sans effet sur la couche d'ozone, ne sont pas réglementés par ce protocole.

#### **1.2. Protocole de Kyoto**

Le protocole de Kyoto (1997) porte, quant à lui, sur les changements climatiques et réglemente l'utilisation des gaz contributeurs à l'effet de serre. Concernés, les HFC devront alors également progressivement disparaître des installations industrielles.

#### **1.3. Conséquences sur la production de froid**

Ces réglementations successives ont ainsi imposé la réduction des quantités de réfrigérants utilisées. Par ailleurs, des fluides de remplacement, à moindre effet sur l'environnement ont été étudiés (Calm, 2002a et 2002b). Dans un premier temps, les recherches ont porté sur des mélanges de HFC, dans le but d'obtenir des coefficients de performance aussi bon que ceux

des CFC (ex : R-407C et R-410A). Des fluides naturels (air, eau) ont également été étudiés, dans la mesure où leurs effets sur la couche d'ozone et l'effet de serre sont nuls ou quasi-nuls.

La Figure 1.1-1 est issue d'une publication de J.M. Calm (2002b). Elle présente la succession de fluides utilisés depuis les années 1830 en fonction des différentes priorités et réglementations.

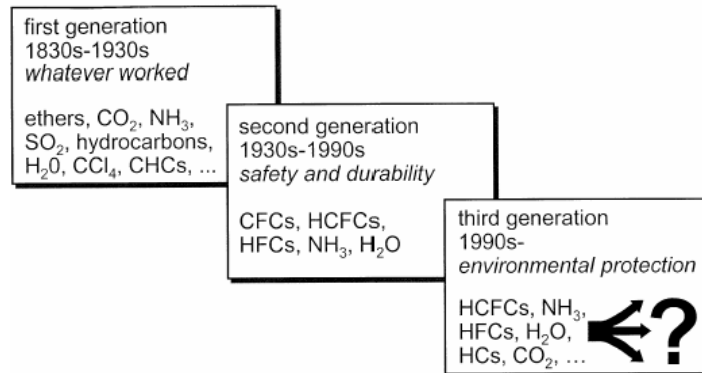


Figure 1.1-1: Succession des fluides frigorigènes utilisés. (Calm, 2002b)

Par ailleurs, au-delà de l'effet sur l'environnement et de l'efficacité ou COP (Coefficient Of Performance), la recherche sur les fluides réfrigérants doit prendre en considération d'autres critères, notamment de sécurité. Les deux principaux critères sont ainsi la toxicité et l'inflammabilité de ces fluides. Ceux-ci doivent également être compatibles avec les lubrifiants ajoutés dans les circuits de réfrigération pour éviter la corrosion des boucles de circulation du réfrigérant. Enfin, leur coût de revient doit être raisonnable et leur disponibilité sur le marché suffisamment importante.

## 2. Technologie des boucles secondaires

### 2.1. Principe de fonctionnement

Les machines frigorifiques classiques fonctionnent avec un fluide frigorigène qui est successivement détendu et comprimé, ce qui permet de réaliser des transferts thermiques entre une source chaude et une source froide. Le système de production de froid comporte alors :

- **un évaporateur** dans lequel l'énergie prélevée à la source chaude (à refroidir) permet d'évaporer le fluide frigorigène ;
- **un compresseur** qui permet une mise en pression du fluide et une augmentation de la température du fluide frigorigène ;
- **un condenseur** dans lequel le fluide frigorigène cède sa chaleur à une source froide et se condense ;
- **un détendeur** dans lequel le fluide frigorigène subit une baisse de pression.

Cette technologie ne fait donc intervenir qu'une seule boucle de circulation, et un seul fluide : le fluide frigorigène.

Dans le procédé qui nous intéresse ici, et qui fait intervenir une boucle secondaire, l'évaporateur est le lieu où se font les échanges de chaleur entre le fluide frigorigène contenu dans la boucle primaire, et le fluide frigoporteur contenu dans la boucle secondaire. C'est

ensuite ce dernier qui transporte le froid jusqu'aux postes utilisateurs (MFV dans le cas de la réfrigération, plafonniers dans le cas de la climatisation). Ainsi, le fluide frigorigène circule uniquement dans la boucle primaire, de dimension réduite par rapport à un système classique.

Le schéma d'une telle installation est représenté sur la Figure 1.1-2.

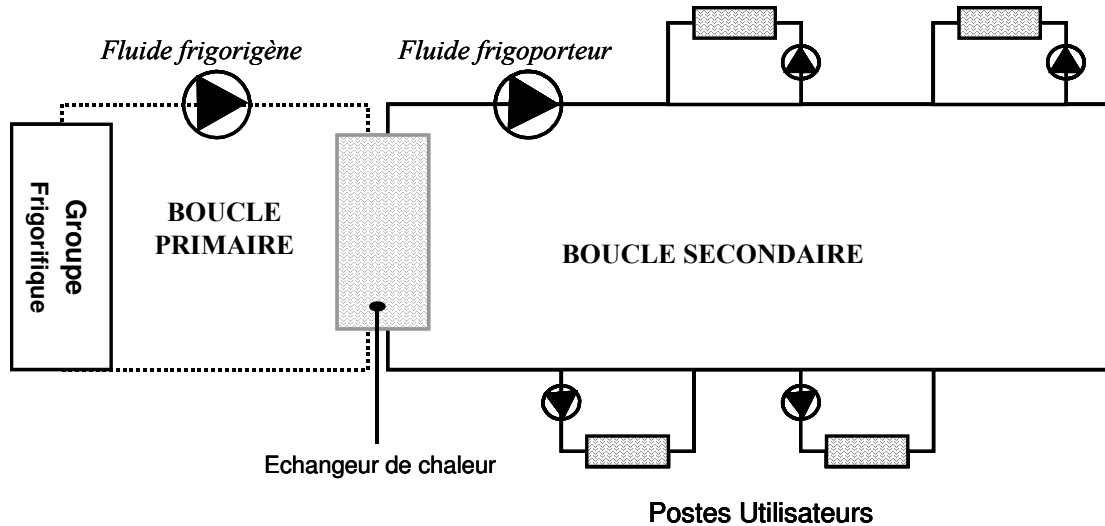


Figure 1.1-2 : Principe de fonctionnement d'une installation utilisant une boucle secondaire

## 2.2. Avantages et Inconvénients

Les avantages d'une telle technologie, liés à la réduction de la taille de la boucle primaire, sont les suivants :

- Réduction de la charge en réfrigérant classique ;
- Confinement de la boucle primaire, et du réfrigérant qu'elle contient, en salle des machines. Les contacts directs avec les utilisateurs sont évités ;
- Minimisation des risques de fuite de réfrigérant.

Les inconvénients, liés à la complexification du procédé sont les suivants :

- Nécessité d'aménager une boucle supplémentaire ;
- Pertes énergétiques au niveau de l'échangeur entre les boucles primaire et secondaire.

## 3. Principe des installations avec coulis de glace

Les coulis de glace sont des suspensions formées de cristaux de glace dispersés dans une phase liquide aqueuse. Ils sont obtenus à partir de solutions aqueuses contenant un additif chargé d'abaisser la température de cristallisation de la solution. Le choix de l'additif est fait de façon à adapter la température de cristallisation du mélange à l'application visée. Des additifs couramment utilisés sont, par exemple, l'éthanol, le monopropylène glycol, le formiate de potassium, *etc...*

Les coulis de glace sont d'excellents fluides secondaires d'un point de vue énergétique, dans la mesure où ils permettent d'exploiter le phénomène de fusion de la glace et de mettre en jeu une chaleur latente de changement d'état beaucoup plus importante que la chaleur sensible d'une phase dense. Ils présentent néanmoins des inconvénients, notamment leur difficile

transportabilité. De plus, les installations fonctionnant avec des fluides secondaires diphasiques nécessitent des éléments spécifiques pour leur production et leur conservation.

### 3.1. Avantages et inconvénients des fluides secondaires diphasiques

Dans le cas du transport du froid, l'utilisation de ces coulis de glace présente alors plusieurs avantages :

- *Réduction de la taille des conduites et du débit massique nécessaire* : l'intervention de la chaleur latente de changement d'état induit une plus grande capacité thermique volumique du fluide ;
- *Température de la solution plus uniforme dans l'échangeur* : lors du changement de phase, la température de la solution est imposée par le changement de phase ;
- *Possibilité de stockage du froid* : le coulis liquide/solide peut être formé la nuit, pendant les heures creuses de consommation électrique, ce qui réduit les coûts de formation du coulis .

Les inconvénients d'un tel système sont liés à l'existence de deux phases (solide et liquide).

- Augmentation de la *viscosité* due à la présence des particules ;
- Augmentation de la *complexité* du système, avec possibilité de manifestation de phénomènes ma maîtrisés : stratification des cristaux lors du stockage et du transport, agglomération des particules, instabilité de la phase solide.

### 3.2. Éléments d'une installation

Les installations qui fonctionnent actuellement avec des fluides secondaires diphasiques comportent les éléments représentés sur la Figure 1.1-3 :

- *Un générateur de coulis (1)* dans lequel les cristaux de glace sont formés et mis en suspension dans le liquide ;
- *Une cuve de stockage (2)* qui permet la conservation d'un coulis depuis le moment de sa production jusqu'au moment de son utilisation ;
- *Une boucle de distribution du froid (3)* dans laquelle le coulis est mis en circulation par l'intermédiaire d'une pompe. Cette boucle alimente en froid les différents postes utilisateurs. La quantité de glace transportée par le coulis dans cette boucle doit donc être suffisante pour assurer la présence de glace au sein de tous les postes installés.

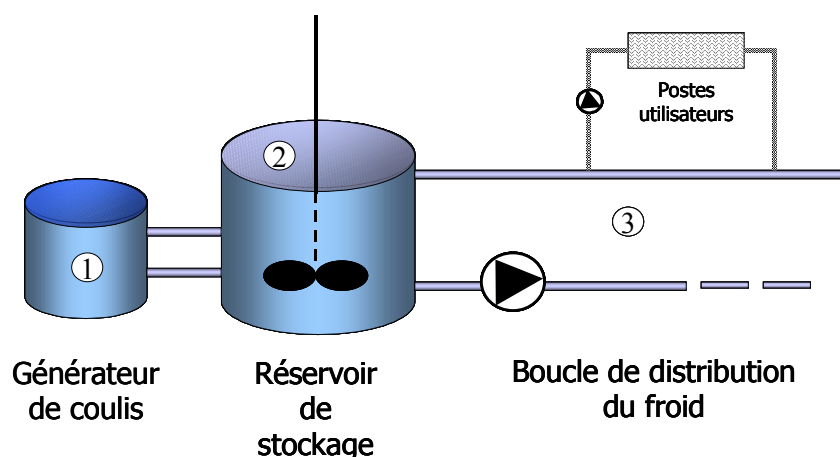


Figure 1.1-3: Eléments d'une installation fonctionnant avec un frigoporteur diphasique

### 3.3. Générateur de coulis

Lors du refroidissement d'une solution {eau + additif} en dessous de sa température de cristallisation, des cristaux de glace apparaissent. Si cette cristallisation est homogène, il se forme ainsi une suspension de particules solides de glace appelée également « coulis de glace ». Le transfert des molécules d'eau depuis la phase liquide vers la phase solide fait que la phase liquide se concentre peu à peu en additif.

Différentes technologies ont été imaginées afin de produire des coulis de glace aussi homogènes que possible. Les générateurs de coulis ((1) sur la Figure 1.1-3) les plus courants sont décrits ci-après.

- ❑ **Les échangeurs de chaleur à surface raclée** (Figure 1.1-4a) sont inspirés des techniques de production des sorbets. Ils sont composés d'un réacteur à double enveloppe, refroidi par un fluide frigorigène, dont les parois intérieures sont périodiquement raclées par une lame en rotation. Cette dernière arrache à la paroi les cristaux de glace s'y formant pour les mettre en suspension dans le coulis. Cette technique évite l'accumulation de la glace sur les parois froides de l'échangeur et, par conséquent la création d'une couche de glace nuisant aux échanges thermiques. De plus, elle est censée permettre la production d'un coulis de qualité constante et homogène.
- ❑ **Les échangeurs de chaleur à surface brossée** (Figure 1.1-4b) sont basés sur le même principe, la lame étant simplement remplacée par une brosse. Cette technique a été développée par HeatCraft. Ces brosses ont pour avantage d'être moins agressives pour les parois du générateur que les lames. L'inconvénient est qu'elles peuvent s'user plus rapidement.

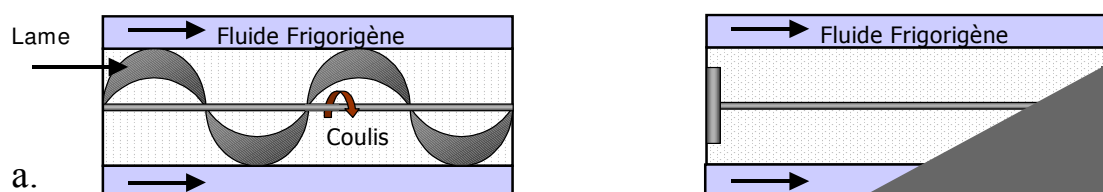


Figure 1.1-4 : Différents types d'échangeurs à surfaces raclées ou brossées



- ❑ **La technologie des films tombants** consiste à former, dans un premier temps, une couche de glace par circulation du fluide sur un échangeur à plaques vertical dans lequel circule un fluide frigorigène. Lorsque l'épaisseur de glace est suffisamment importante, le fluide froid est remplacé par un fluide chaud, ce qui provoque le détachement de la plaque de glace qui tombe alors par gravité dans une cuve prévue à cet effet.
- ❑ Un coulis de glace peut également être formé par **contact direct** entre le fluide frigorigène froid et la solution aqueuse dans le cas où ces deux fluides ne sont pas miscibles.
- ❑ Enfin, le **phénomène de surfusion** est également utilisé pour créer des coulis de glace. Le principe consiste à refroidir la solution aqueuse en dessous de sa température théorique de cristallisation. La cristallisation est ensuite provoquée par une perturbation, comme l'apport d'un cristal de glace par exemple, et le coulis généré directement dans un réservoir de stockage.

Les trois dernières techniques ne garantissent pas l'obtention d'un coulis homogène. Parmi les deux premières nous avons préféré préparer nos coulis par brossage des surfaces pour les raisons évoquées précédemment.

### 3.4. Cuve de stockage

Comme son nom l'indique, la cuve de stockage joue le rôle de tampon entre les moments de production et d'utilisation du coulis.

Le coulis est brassé de façon à maintenir un coulis le plus homogène possible et, ainsi, faciliter son transport. En effet, une stratification du coulis a tendance à se produire lorsque celui-ci est au repos. Cette stratification a notamment été mise en évidence par les travaux de O. Bel (1996). Dans le cas d'un coulis obtenu à partir d'un mélange eau/éthanol au repos, la phase solide, moins dense que la phase liquide se concentre dans la partie supérieure de la cuve. On observe alors l'apparition de trois zones principales dans la cuve : une zone supérieure où le solide est majoritaire, une zone liquide dans le fond de la cuve et une zone intermédiaire de « fusion/stratification », diphasique. Cette stratification conduit à un gradient vertical des températures dans la cuve, comme illustré sur la Figure 1.1-5.

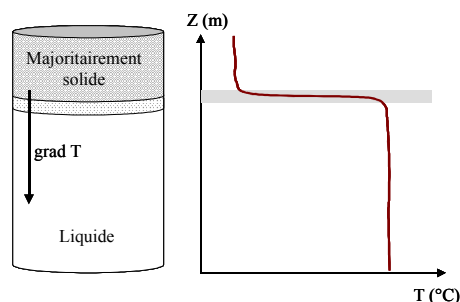


Figure 1.1-5: Phénomène de stratification observé dans une cuve de stockage d'un coulis de glace (Bel, 1996)

## 4. Des coulis de glace aux coulis d'hydrates

L'ajout d'additifs dans une solution aqueuse permet d'en abaisser la température de cristallisation en dessous de 0°C. Cette température de cristallisation peut alors être ajustée, selon le type et la concentration d'additif utilisé, afin de se placer dans le domaine de température correspondant à l'application industrielle considérée.

Ainsi, dans le cas de la réfrigération, on utilise des températures de coulis de l'ordre de -5°C, afin de conserver les aliments aux alentours de 5°C. Dans le cas de la congélation, cette conservation s'effectue autour de -18°C, ce qui impose de produire un coulis à une température proche de -35°C. Pour ces deux applications, les coulis de glace sont particulièrement bien adaptés.

En revanche, dans le cas de la climatisation, la température de l'air ambiant doit avoisiner 20°C. La température du coulis à produire doit ainsi être proche de 10°C, ce qui est incompatible avec les coulis de glace. Par contre, l'utilisation d'hydrates, composés très ressemblants à la glace, semble appropriée pour une telle application. En effet, ce sont également des matériaux à changement de phase intéressants, aussi bien pour le stockage que pour le transport du froid.

### 4.1. Des composés similaires

Les hydrates sont des composés qui se forment, de manière générale, à des températures fraîches et à des pressions relativement élevées. Ces composés appartiennent à la famille des « *clathrates* », ce qui signifie qu'une molécule, dite « *hôte* », emprisonnée dans une cage, formée par plusieurs molécules d'eau liées par liaisons hydrogène. Par conséquent, les hydrates présentent de grandes ressemblances avec la glace. Ils peuvent être classifiés selon leur structure cristallographique. On distingue en particulier deux structures cubiques ( « sI » et « sII » ) et une structure « sH » hexagonale. C'est la taille de la molécule cloîtrée qui détermine donc en grande partie la structure de l'hydrate.

### 4.2. Des systèmes à changement de phase

Comme pour la glace, la dissociation des hydrates met en jeu la destruction de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau formant la structure cristalline. La chaleur latente associée ( $\Delta H_D$ ) est par conséquent très importante. Cette énergie de dissociation dépend donc principalement de la structure concernée, c'est-à-dire de son nombre de liaisons hydrogène.

Le stockage de froid sous forme de coulis d'hydrates est une technique très employée au Japon, où les consommations électriques atteignent des valeurs très importantes au cours des journées d'été. Cette possibilité de stockage permet alors de produire le coulis la nuit, pendant les heures creuses, en profitant d'un coût de l'électricité plus avantageux. Le coulis est alors conservé pour être consommé la journée. En conséquence, les hydrates de réfrigérants ont fait l'objet de nombreuses études.

Le Tableau 1.1-1 présente les conditions de formation et les propriétés énergétiques de différents hydrates de réfrigérants, étudiés dans le but de stocker une plus grande quantité d'énergie sous forme de chaleur latente de changement de phase. Il est intéressant de souligner ici que les températures de formations des hydrates de réfrigérants présentés dans ce

Tableau 1.1-1 sont positives. Cependant, ces hydrates sont formés à partir de gaz réfrigérants réglementés par les protocoles de Kyoto et Montréal.

Réfrigérant	Formule chimique	Propriétés physiques de l'hydrate correspondant		
		Température de Formation (°C)	Pression de Formation (MPa)	Enthalpie de Formation (kJ/mol)
R30 <sup>a</sup>	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1,7	0,021	141
R21 <sup>a</sup>	CHCl <sub>2</sub> F	8,6	0,101	157
R11 <sup>a</sup>	CCl <sub>3</sub> F	8,4	0,057	144
R141b <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> F	8,4	0,042	146
R134a <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	10,1	0,415	146

<sup>a</sup> : Akiya *et al.* (1991)

<sup>b</sup> : Oowa *et al.* (1990)

*Tableau 1.1-1: Propriétés de quelques hydrates de réfrigérants*

Takao *et al.* (2002a, 2002b, 2004) proposent l'utilisation d'une autre classe d'additifs (Ammonium quaternaire) qui permettent de former des hydrates à pression atmosphérique et pour des températures positives. Dans le cas de hydrates de TBAB, par exemple, ces températures sont comprises entre 0°C et 12°C en fonction de la concentration de la solution. Les travaux novateurs réalisés par cette équipe ont permis de développer un procédé industriel. La société JFE Engineering commercialise les coulis d'hydrates (Obata 2003).

Très peu d'informations sont cependant disponibles sur les propriétés physiques des solutions liquides de TBAB d'une part, et d'autre part sur les hydrates qu'elles sont susceptibles de former.

## Notions de Rhéologie

L'objectif de la rhéologie est de déterminer la réponse d'un fluide ou d'un solide soumis à une contrainte mécanique. On aboutit ainsi à une équation d'état rhéologique exprimant la réponse, en vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , à une sollicitation, en contrainte de cisaillement  $\tau$ .

### 1. Généralités

Les lois de dépendance entre  $\dot{\gamma}$  et  $\tau$  permettent de définir différents comportements rhéologiques des fluides. Ainsi, on distingue d'une part les fluides visqueux des fluides non-visqueux. Par ailleurs, parmi les fluides visqueux, on différencie également ceux dont le comportement est indépendant du temps de ceux dont le comportement dépend de la durée de sollicitation.

Le Tableau 1.2-1 récapitule les différents comportements rhéologiques susceptibles d'être rencontrés, du plus simple : le fluide parfait, au plus complexe.

Constatation expérimentale	Expression formelle de $\tau$	Dénomination
$\dot{\gamma} = 0$	$\tau = 0$	Fluide non visqueux (parfait ou pascalien)
$\dot{\gamma} \neq 0$	$\tau = \mu \dot{\gamma}$	Fluide visqueux newtonien
$\dot{\gamma} \neq 0$	$\tau = \mu(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}$	Fluide visqueux non-newtonien, indépendant du temps
$\dot{\gamma} \neq 0$	$\tau = \tau(\dot{\gamma}, t)$	Fluide inélastique dépendant du temps (thixotrope, rhéopexe)
$\dot{\gamma} \neq 0$	$\tau = \tau(\gamma, \dot{\gamma}, t)$	Fluide visco-élastique (linéaire ou non)

Tableau 1.2-1 : Classement des matériaux en fonction de leur comportement en cisaillement simple.  
(Midoux, 1993)

### 2. Comportements indépendants du temps

La Figure 1.2-a représente graphiquement trois comportements rhéologiques différents mais tous indépendants de la durée de sollicitation. Ce type de représentation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement est appelé « rhéogramme ».

Le cas particulier du fluide newtonien est bien connu puisqu'il s'agit du comportement rhéologique de la plupart des fluides simples, tels que l'eau ou l'huile. Dans ce cas, la contrainte de cisaillement varie linéairement avec la vitesse de cisaillement, selon la loi de Newton (Eq. 1.2-1). La viscosité dynamique  $\mu$  est indépendante de la vitesse de cisaillement.

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad \text{Eq. 1.2-1}$$

On peut définir, de la même manière, une viscosité apparente pour les fluides non-newtonien aux comportements indépendants du temps. Celle-ci varie alors avec la vitesse de cisaillement ou l'intensité de la contrainte mécanique. Elle est visualisée sur le rhéogramme présenté en Figure 1.2-**a** par la pente de la courbe  $\tau(\dot{\gamma}) = \mu(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$ .

Ainsi, les fluides rhéofluidifiants voient leur viscosité diminuer lorsque l'intensité de la contrainte augmente. Les fluides rhéoépaississants, au contraire, deviennent plus visqueux sous une contrainte mécanique importante. Dans ces cas-là, il est plus approprié de décrire le comportement du fluide à l'aide de son indice d'écoulement  $n$ , et de sa consistance  $k$ , tous deux indépendants de la contrainte de cisaillement. (voir Tableau 1.2-2)

Les suspensions de particules asymétriques, les solutions de polymères ou les ciments, par exemple, présentent en général un comportement pseudo-plastique (ou rhéofluidifiant). En effet, l'augmentation de la contrainte de cisaillement entraîne une réorientation des particules dans le sens de l'écoulement qui devient alors plus facile.

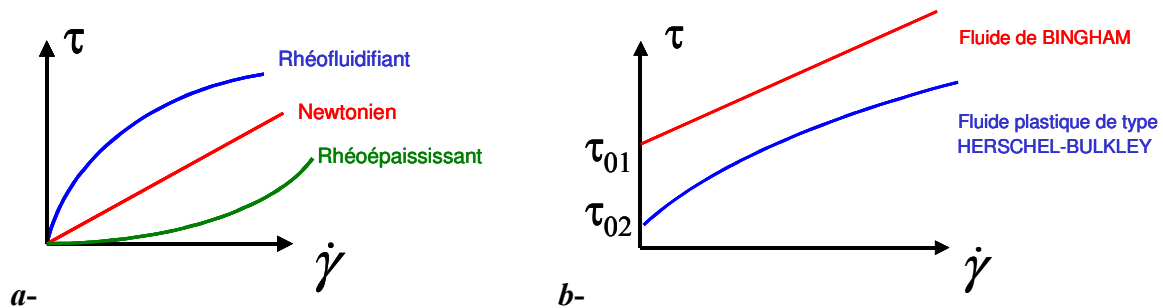


Figure 1.2-1 : Différents comportements rhéologiques des fluides  
a- Sans contrainte critique, b- Avec contrainte critique. (Midoux, 1993)

Les trois types de comportement décrits sur la Figure 1.2-1**a** sont tels que, dans un fluide au repos, contrainte et vitesse de cisaillement sont nulles. Par contre, dès que le fluide est soumis à une contrainte mécanique non nulle, il se met en écoulement.

Il existe des fluides dits « à contrainte critique », sur lesquels il faut exercer une contrainte minimale  $\tau_0$  pour en permettre l'écoulement (Figure 1.2-1**b**). On distingue par exemple dans cette catégorie les fluides de type « BINGHAM », qui adoptent un comportement linéaire dès que la contrainte exercée est suffisante, et les fluides plastiques de type « HERSCHEL-BULKLEY », dont la viscosité apparente dépend de la vitesse de cisaillement.

Les lois les plus fréquemment utilisées sont récapitulées dans le Tableau 1.2-2. Elles introduisent des paramètres caractéristiques du fluide et de la loi choisie pour décrire son comportement. Il s'agit en fonction des cas d'une consistance ( $k$ ), une viscosité apparente  $\mu_0$ , une contrainte seuil  $\tau_0$  ou un indice d'écoulement ( $n$ ).

Dénomination	Loi de comportement	Exemple de fluide
Fluide rhéofluidifiant (ou pseudo-plastique)	<b>Loi d'Ostwald-de-Waele</b> $\tau = k\dot{\gamma}^n$ avec $0 < n < 1$ et $\mu_0(\dot{\gamma}) = k\dot{\gamma}^{n-1}$	Suspensions de particules Ciments Polymères fondus Savon
Fluide rhéoépaississant (ou dilatant)	<b>Loi d'Ostwald-de-Waele</b> $\tau = k\dot{\gamma}^n$ avec $n > 1$ et $\mu_0(\dot{\gamma}) = k\dot{\gamma}^{n-1}$	Suspensions de fortes teneurs en solide (Type de fluide plus rare)
Fluide de Bingham	$\begin{cases} \text{Si } \tau \leq \tau_0, \dot{\gamma} = 0 \\ \text{Si } \tau > \tau_0, \tau = \tau_0 + \mu_0 \dot{\gamma} \end{cases}$	Bonne première approximation pour : Suspension de particules solides Peintures à l'huile Dentifrice Pâte à papier
Fluide plastique de type Herschel-Bulkley	$\begin{cases} \text{Si } \tau \leq \tau_0 & \dot{\gamma} = 0 \\ \text{Si } \tau > \tau_0 & \tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \end{cases}$	

Tableau 1.2-2 : Différents comportements rhéologiques (Midoux, 1993)

Il existe bien d'autres modèles qui permettent de décrire le comportement rhéologique des fluides. Le Tableau 1.2-3 complète cette liste en présentant d'autres modèles rencontrés dans la littérature.

MODELE	LOI RHEOLOGIQUE	PARAMETRES
OSTWALD DE WAELE (13,14)	$\tau = k \dot{\gamma}^n$	$k, n$
ELLIS (15)	$\tau = \left( \frac{\mu_0}{1 + (\tau/\tau_{1/2})^{\alpha-1}} \right) \dot{\gamma}$	$\mu_0, \tau_{1/2}, \alpha$
PRANDTL-EYRING (16,17)	$\tau = \tau_0 \operatorname{sh}^{-1}(t_0 \dot{\gamma})$	$\tau_0, t_0$
POWELL-EYRING (18)	$\tau = \mu_1 \dot{\gamma} + \frac{\mu_0}{t_0} \operatorname{sh}^{-1}(t_0 \dot{\gamma})$	$\mu_0, \mu_1, t_0$
SISKO (B.S.,28)	$\tau = \mu_0 \dot{\gamma} + k \dot{\gamma}^n$	$\mu_0, k, n$
REINER PHILLIPOFF (15,19)	$\tau = \left( \mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{1 + (\tau/\tau_s)^2} \right) \dot{\gamma}$	$\mu_0, \mu_\infty, \tau_s$
LOI PUISSANCE TRONQUEE DE SPRIGGS (B.S.,35)	$\tau = \mu_0 \dot{\gamma} \quad \dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_0$ $\tau = \mu_0 (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0)^{n-1} \dot{\gamma} \quad \dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_0$	$\mu_0, \dot{\gamma}_0, n$
METER (B.S.,34)	$\tau = \mu_0 \left( \frac{1 + (\tau/\tau_m)^{\alpha-1} (\mu_\infty/\mu_0)}{1 + (\tau/\tau_m)^{\alpha-1}} \right) \dot{\gamma}$	$\mu_0, \tau_m, \alpha$
CROSS (20)	$\tau = \left( \mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{1 + (\dot{\gamma} t_1)^P} \right) \dot{\gamma}$	$\mu_0, \mu_\infty, t_1, P$
WILLIAMS (21)	$\tau = \mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{\left( 1 + 2 t_1^2 \dot{\gamma}^2 \right)^P}$	$\mu_0, \mu_\infty, t_1, P$
CARREAU (22)	$\tau = \left( \mu_\infty + (\mu_0 - \mu_\infty) \left( 1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right)^{\frac{n-1}{2}} \right) \dot{\gamma}$	$\mu_0, \mu_\infty, \lambda, n$
HAMERSMA (23)	$\tau = \mu_\infty \dot{\gamma} + \tau_0 (1 - \exp(-a\tau))$	$\mu_\infty, \tau_0, a = \frac{1}{\tau_0} \left( 1 - \frac{\mu_\infty}{\mu_0} \right)$

Tableau 1.2-3 : D'autres lois rhéologiques des fluides « indépendants du temps » (Midoux, 1993)

### 3. Comportements dépendant du temps

Comme nous l'avons vu précédemment (Tableau 1.2-1), il existe des fluides dont le comportement varie avec la durée de la sollicitation. Deux comportements sont envisageables lorsqu'un fluide est soumis à un cisaillement constant pendant un temps fini : L'écoulement peut soit devenir de plus en plus facile, si le fluide subit une fluidification, soit de plus en plus difficile, si le fluide tend à se solidifier.

Les fluides thixotropes sont des fluides qui subissent une désorganisation de leur structure par cisaillement. Leur viscosité diminue alors peu à peu avec le temps, pour une contrainte exercée constante.

Les fluides rhéopexes, au contraire, voient leur structure s'organiser au cours du temps lorsqu'ils sont soumis à un cisaillement inférieur à une valeur critique. Ils ont alors tendance à se solidifier et leur viscosité augmente peu à peu avec le temps de sollicitation.

Pour ces types de fluide, il n'est pas possible de définir une viscosité apparente ni de tracer un rhéogramme, puisque la notion de temps intervient.

Ces types de fluides sont alors à l'origine de phénomènes d'hystérésis.

#### 4. Quelques rhéomètres classiques

Le comportement rhéologique d'un matériau est étudié à l'aide de rhéomètres qui permettent soit d'imposer une contrainte et de mesurer un déplacement, soit, au contraire, d'imposer un déplacement et de mesurer la contrainte mécanique correspondante. Les rhéomètres les plus couramment utilisés, ainsi que leur principe de fonctionnement, sont présentés dans le Tableau 1.2-4.

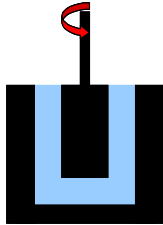
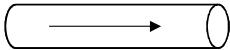
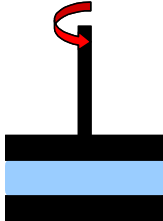
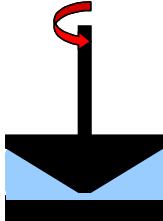
Dénomination	Schéma	Principe
Couette		Mesure de la contrainte exercée sur un mobile en rotation. Ecoulement laminaire
Capillaire		Mesure de pression différentielle entre l'entrée et la sortie du tube à vitesse imposée. Ecoulement de Poiseuille
Plan-Plan		Imposition d'un déplacement en rotation Mesure d'une force de réaction sur l'arbre
Cône-Plan		Imposition d'un déplacement en rotation Mesure d'une force de réaction sur l'arbre

Tableau 1.2-4 : Description de quelques rhéomètres classiques





## Viscosité des suspensions homogènes

Dans le chapitre précédent ont été présentés des outils utiles la description du comportement des fluides soumis à un cisaillement. Nous nous plaçons maintenant dans le cas particulier où les fluides étudiés sont des suspensions homogènes.

Une suspension est composée d'objets solides dispersés dans une phase porteuse liquide. Elle est considérée comme homogène si la quantité d'objets par unité de volume ne dépend pas de l'emplacement considéré.

L'écoulement des suspensions est un phénomène assez complexe dans la mesure où divers paramètres peuvent, en même temps, jouer des rôles plus ou moins importants. Il s'agit bien entendu de la fraction volumique en particules, mais aussi de la nature des interactions entre particules, de la taille des particules et de leur comportement général en suspension dans la phase liquide. Ainsi, l'interprétation des phénomènes macroscopiques passe par la prise en compte et la compréhension des phénomènes microscopiques.

Nous présentons dans ce Chapitre 1.3 l'influence de la fraction volumique en particules sur la viscosité de la suspension. Les effets des interactions entre particules sur le comportement macroscopique de la suspension sont abordés dans le Chapitre 1.4. Le Chapitre 1.5 présente enfin l'influence d'une distribution non-homogène des particules sur la rhéologie d'une suspension.

### 1. Lois de viscosité des suspensions

La viscosité d'une suspension est, de manière générale, supérieure à la viscosité de la phase liquide seule ( $\mu_l$ ). Plusieurs modèles ont été établis pour estimer une viscosité apparente des suspensions lorsque l'écoulement est supposé homogène.

#### 1.1. Suspensions diluées

Pour des suspensions très diluées ( $\Phi < 0,02$ ) de particules sphériques monodisperses, la relation d'Einstein (1906) exprime l'évolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique en particules solides (Eq. 1.3-2). Cette relation prend en compte les effets du mouvement brownien, aléatoire, lié à l'agitation moléculaire des particules solides dispersées dans la phase continue.

$$\mu_0 = \mu_l (1 + 2,5\Phi) \quad \text{Eq. 1.3-2}$$

Il s'agit d'une solution exacte, calculée en ne prenant en compte que le mouvement brownien des particules dans la phase liquide, en négligeant toute éventuelle interaction entre particules. Elle n'est donc plus valable lorsque la concentration en particules devient supérieure à 0,02 et les interactions plus importantes. Cependant, l'expérience montre que cette relation continue à donner une bonne approximation jusqu'à des teneurs en solide plus importantes, de l'ordre de 5-10% volumique.

### 1.2. Suspensions concentrées

Thomas (1965) a proposé, quant à lui, une relation semi-empirique valable pour des suspensions plus concentrées ( $\Phi < 0,62$ ) qui permet de prendre en compte les interactions entre particules (Eq. 1.3-3).

$$\mu_0 = \mu_l \left[ 1 + 2,5\Phi + 10,05\Phi^2 + 0,00273 \exp(16,6\Phi) \right] \quad \text{Eq. 1.3-3}$$

Cette relation est telle qu'elle se superpose à la relation d'Einstein pour de très faibles concentrations en particules solides (1% de différence pour les fractions volumiques inférieures à 2,5%). Lorsque la fraction volumique en particules augmente, cette relation prend en compte les phénomènes de collision et de réarrangement des particules les unes par rapport aux autres, grâce aux termes supplémentaires en  $\Phi^2$  et  $\exp(\Phi)$  respectivement.

Les différents coefficients de la relation (Eq. 1.3-3) ont été déterminés expérimentalement par Thomas (1965) à l'aide d'une série de mesures réalisées sur des suspensions d'oxydes métalliques. Cette relation est cependant largement utilisée, de manière souvent concluante, pour divers types de suspensions.

De nombreuses lois exprimant la viscosité d'une suspension en fonction de la fraction volumique en particules sont disponibles dans la littérature. Quelques-unes de ces lois sont récapitulées dans le Tableau 1.3-1.

Auteur	Année	Expression proposée	Remarques
Einstein	1906	$\mu_0 = \mu_l (1 + 2,5\Phi)$	$\Phi \leq 0,02$
Batchelor <sup>b</sup>	1977	$\mu_0 = \mu_l [1 + 2,5\Phi + 6,2\Phi^2 + O(\Phi^3)]$	$\Phi \leq 0,20$ Relation semi-empirique
Thomas	1965	$\mu_0 = \mu_l [1 + 2,5\Phi + 10,05\Phi^2 + 0,00273 \exp(16,6\Phi)]$	$\Phi \leq 0,62$ Relation semi-empirique
Chong <i>et al.</i> <sup>c</sup>	1971	$\mu_0 = \mu_l \left( 1 + \frac{3}{4} \left( \frac{\Phi}{\Phi_m - \Phi} \right) \right)^2$	Relation empirique
Kitano <i>et al.</i> <sup>c</sup>	1981	$\mu_0 = \mu_l \left( 1 - \left( \frac{\Phi}{\Phi_m} \right) \right)^{-2}$	
Mooney <sup>a,c</sup>	1951	$\mu_0 = \mu_l \exp \left( \frac{[\eta]\Phi}{1 - K\Phi} \right)$	$0,75 < K < 1,50$ dépend du système
Krieger et Dougherty <sup>b,c</sup>	1959	$\mu_0 = \mu_l \left( 1 - \left( \frac{\Phi}{\Phi_m} \right) \right)^{-[\eta]\Phi_m}$	
Dabak <i>et al.</i> <sup>c</sup>	1986	$\mu_0 = \mu_l \left( 1 + \frac{[\eta]\Phi_m \Phi}{n(\Phi_m - \Phi)} \right)^n$	$n = 2$

Graham, Steele et Bird	1984	$\mu_0 = \mu_l (1 - V_0 \Phi)^{-2,5}$ $V_0 = 1 + 0,35 \left[ 1 - \left( \frac{0,7404 - \Phi}{0,7404} \right)^2 \right]^{1/2}$
Mills	1985	$\mu_0 = \mu_l \frac{1 - \Phi}{\left( 1 - \frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^2}$
<sup>a</sup> : cité par Kitanovski (2002)		$[\eta]$ : Viscosité intrinsèque
<sup>b</sup> : cité par Tadros (1996)		
<sup>c</sup> : cité par Tseng et al. (2002)		$[\eta] = 2,5$ pour des sphères

Tableau 1.3-1 : Exemples de lois de viscosité de suspensions en fonction de la teneur en particules

### 1.3. Fraction de compactage maximal

Alors que les lois les plus simples ne font intervenir que la fraction volumique en particules, certaines font apparaître une fraction volumique de compactage maximal ( $\Phi_m$ ). Cette fraction volumique maximale représente la fraction volumique pour laquelle toutes les particules entrent en contact, la suspension tendant alors à se comporter comme un solide. Pour cette valeur de fraction volumique, la viscosité de la suspension diverge.

La fraction volumique de compactage maximal dépend donc de la forme des particules élémentaires et de la structure de leur empilement. Des informations supplémentaires sur la taille des particules et leurs forces d'interaction sont nécessaires pour bien décrire le système.

Graham *et al* (1984) proposent une expression de la viscosité d'une suspension dans le cas où des agrégats peuvent se former. L'expression proposée dépend de la fraction volumique en particules ( $\Phi$ ) et de la fraction volumique maximale pouvant être atteinte dans cette suspension ( $\Phi_m$ ). Notons que cette relation converge vers la relation d'Einstein lorsque l'on considère des solutions très diluées.

La relation proposée par Graham *et al.* (1984), pour  $\Phi_m = 0,74$ , est généralisée ci-dessous par l'Eq. 1.3-4 en introduisant la fraction volumique de compactage maximal.

$$\mu_0 = \mu_l (1 - V_0 \Phi)^{-2,5} \quad \text{Eq. 1.3-4}$$

$$V_0 = 1 + \left( \frac{1}{\Phi_m} - 1 \right) \left[ 1 - \left( \frac{\Phi_m - \Phi}{\Phi_m} \right)^2 \right]^{1/2}$$

L'approche adoptée par Graham *et al.* (1984) consiste à introduire une fraction de volume de fluide ( $V_0$ ) immobilisé par la formation d'agglomérats dans la suspension. En effet, lorsque les particules s'agglomèrent, elles emprisonnent un certain volume de liquide, qui est alors immobilisé. Le volume de l'agrégat est alors supérieur au volume propre des particules qui le forment (Figure 1.3-1).

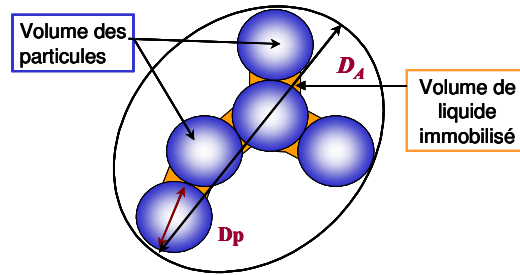


Figure 1.3-1 : Volume effectif d'un agrégat

Le mécanisme de formation d'agrégats est décrit plus en détail dans le Chapitre 1.4.

Ce phénomène d'agrégation de particules peut permettre d'expliquer le phénomène de « bouchage » de conduite lors de l'écoulement de suspensions, même pour des valeurs de fraction volumique en particules raisonnables.

## 2. Différents domaines de concentration

Nous l'avons vu précédemment, le comportement rhéologique d'une suspension dépend fortement de sa fraction volumique en particules. Nous proposons ci-après une description des comportements rencontrés en fonction des différents domaines de concentration.

Jusqu'à présent, nous avons caractérisé le chargement d'une suspension par sa fraction volumique, qui est le rapport entre le volume propre des particules solides et le volume total disponible. Une autre possibilité est d'introduire le diamètre des particules ( $D_p$ ) et la distance moyenne entre elles ( $L$ ). C'est l'approche qu'adopte Quemada (1996) en définissant les trois domaines suivants :

➤  $L \gg D_p$

Les particules sont libres de se déplacer dans la phase continue sans interagir les unes avec les autres. Leur probabilité d'entrer en collision est donc très faible. Le comportement global de la suspension est proche de celui de la phase liquide seule.

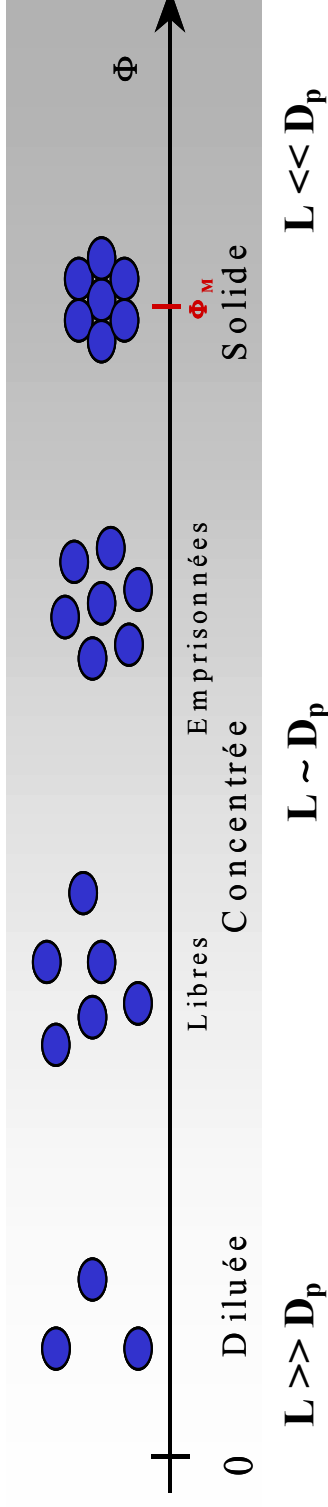
➤  $L \approx D_p$

Les chocs et interactions entre particules sont beaucoup plus nombreux et leur influence sur le comportement global de la suspension devient non-négligeable. Le comportement d'une particule est fortement influencé par la présence d'autres particules.

➤  $L \ll D_p$

Les interactions entre particules déterminent le comportement macroscopique de la suspension.

La Figure 1.3-2 récapitule les différents types de comportement d'une suspension en fonction de sa concentration.



- Mouvement brownien (pour des particules submicroniques)
  - Fortes interactions (hydrodynamiques, surfaciques)
  - Très peu d'interactions entre particules (Rares chocs entre deux sphères rigides)
- Arrangement spatial, la position et le déplacement d'une particule sont influencés par les autres particules
  - Très fortes interactions entre une particule et ses proches voisins
  - Comportement proche de celui d'un solide « Suspension solide »
  - Réponse élastique

• Relation d'Einstein

$$\mu_0 = \mu_l(1 + 2,5\Phi)$$

• Relation de Thomas

$$\mu_0 = \mu_l[1 + 2,5\Phi + 10,05\Phi^2 + 0,00273\exp(16,6\Phi)]$$

- Comportement indépendant du temps
- Rares applications industrielles
- Etudes pour informations fondamentales
- Comportement dépendant du temps si agrégation
- Nombreuses applications industrielles : Transport de particules solides sous forme de coulis, industrie alimentaire, etc....
- Comportement indépendant du temps
- Suspensions pour la production des céramiques (barbotines)

Figure 1.3- 2 : Influence de la concentration sur le comportement d'une suspension.

(Quemada 1996, Tadros 1996)



## Comportement rhéologique d'une suspension et interactions entre particules

Comme nous l'avons vu précédemment, la fraction volumique en particules d'une suspension influence son comportement rhéologique, mais ce n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. La nature des interactions entre les particules en suspension joue également un rôle non-négligeable. Après avoir décrit les natures des interactions susceptibles d'être rencontrées, nous présentons leur influence sur le comportement macroscopique de la suspension.

### 1. Différentes natures d'interactions

On peut distinguer quatre types d'interactions entre particules, lesquelles sont rappelées ci-dessous. (Tadros, 1996 et Quemada, 1996).

#### 1.1. Interactions de type « sphères dures »

Il s'agit du type d'interaction le plus simple. Les particules n'interagissent entre elles que lorsqu'elles entrent en contact. Dans ce cas limite, on peut considérer que l'interaction répulsive est d'énergie infinie, puisqu'elles ne peuvent pas s'interpénétrer. Cette énergie d'interaction est nulle lorsque les deux particules ne sont plus en contact.

#### 1.2. Interactions de type « sphères molles » - Electrostatique

Les répulsions électrostatiques sont liées à l'existence d'une double couche électronique étendue autour des particules. Les interactions entre particules ont alors lieu dès que les double couches respectives des particules interfèrent. La distance d'influence d'une particule sur les autres dépend de l'épaisseur de sa double couche.

#### 1.3. Interactions stériques

Des interactions stériques sont observées avec des particules susceptibles d'adsorber une couche d'additifs ou de macromolécules. Dans ce cas les interactions ont lieu lorsque les couches adsorbées entrent en contact.

#### 1.4. Interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals, enfin, mettent en jeu des forces attractives entre particules. Elles sont universelles, et existent dans tout système dispersé. Le potentiel d'interaction entre particules est fonction de la constante de Hamaker  $A$  (Eq. 1.4-1).

$$V_A = -\frac{A}{12} \left[ \frac{1}{x^2 + 2x} + \frac{1}{x^2 + 2x + 1} + \ln \left( \frac{x^2 + 2x}{x^2 + 2x + 1} \right) \right] \quad \text{Eq. 1.4-1}$$

avec  $x = (r - D_p) / D_p$



A faible distance entre particules,  $(r - D_p \ll D_p)$ , ce potentiel d'interaction se simplifie sous la forme de l'Eq. 1.4-2. Dans ces expressions,  $r$  représente la distance centre à centre entre deux particules.

$$V_A = -\frac{A}{12} \frac{D_p/2}{(r - D_p/2)} \quad \text{Eq. 1.4-2}$$

Pour chaque type d'interaction présenté précédemment, l'allure du potentiel d'interaction, en fonction de la distance entre deux particules, est présenté sur la Figure 1.4-1.

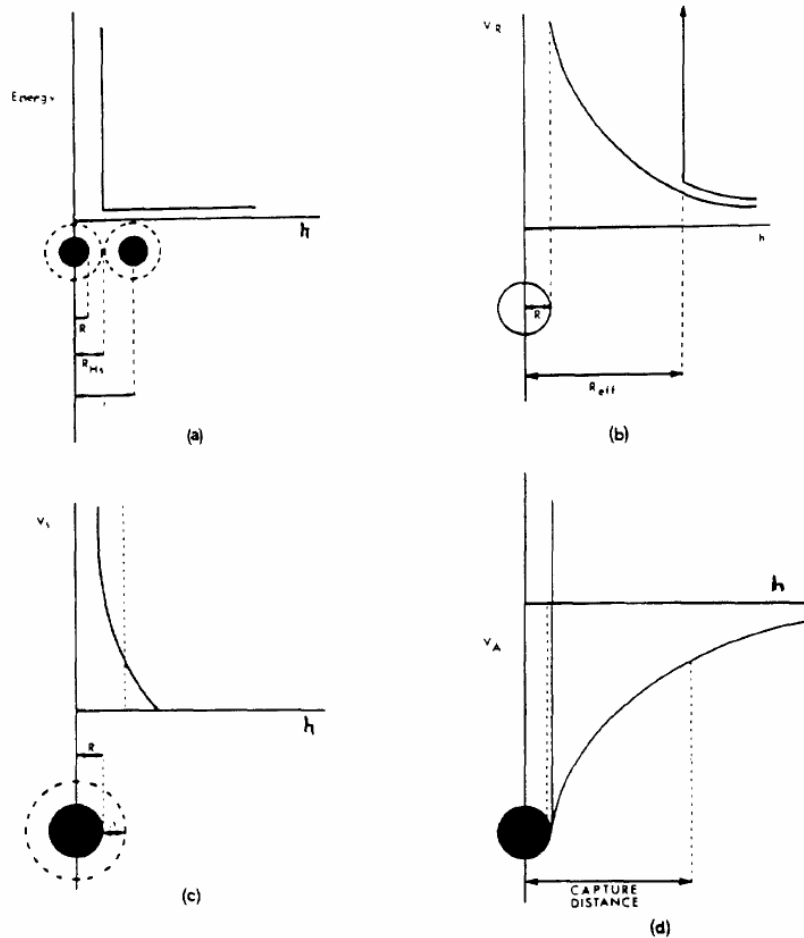


Fig. 5. Types of interparticle interactions in suspensions: (a) "hard-sphere"; (b) "soft" (electrostatic); (c) steric; (d) van der Waals.

Figure 1.4-1 : Types d'interactions entre particules (Tadros, 1996)

## 2. Lien entre comportement rhéologique et nature des interactions

### 2.1. Suspensions de sphères dures

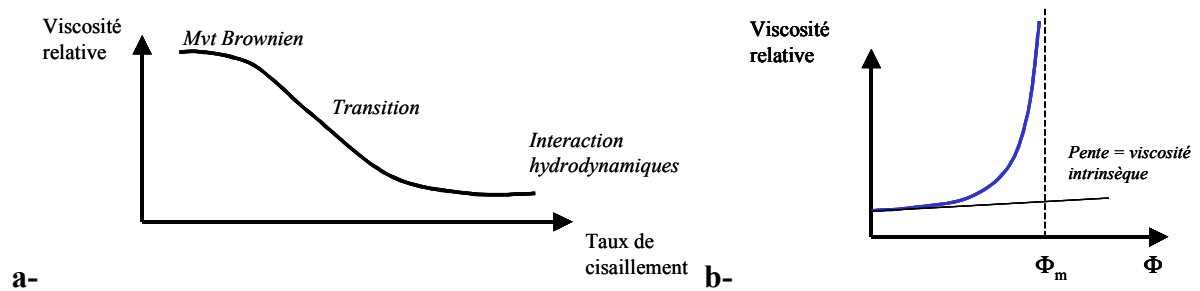


Figure 1.4-2: Comportement rhéologique de suspensions de sphères dures. (Tadros, 1996)

La Figure 1.4-2a représente l'évolution de la viscosité relative en fonction du taux de cisaillement, dans le cas d'une suspension de sphères dures. L'allure de cette courbe s'interprète à l'aide une comparaison entre les importances relatives du mouvement de diffusion brownien des particules et des interactions hydrodynamiques.

En effet, la viscosité importante observée pour de faibles valeurs de cisaillement peut s'expliquer par l'effet prédominant de la diffusion brownienne, les particules étant alors disposées de manière aléatoire. Lorsque le cisaillement augmente, les particules se réarrangent dans l'espace pour former des plans pouvant glisser librement les uns sur les autres. C'est ce réarrangement qui permet d'interpréter le phénomène de fluidification. A fort cisaillement, la viscosité tend vers la valeur limite ( $\mu_\infty$ ) et devient indépendante du taux de cisaillement. On est alors dans un régime dominé par les mouvements de convection.

La Figure 1.4-2b représente l'évolution de la viscosité relative de telles suspensions pour de grandes vitesses de cisaillement ( $\mu_\infty/\mu_l$ ) en fonction de la fraction volumique en particules. La viscosité augmente avec la fraction volumique en particules jusqu'à diverger lorsque la fraction de compactage maximal ( $\Phi_m$ ) est atteinte. Ce comportement est décrit par différents modèles introduisant une fraction volumique de compactage maximal (Tableau 1.3-1).

Un changement de comportement (type liquide – type solide) est observé lorsque la fraction volumique de compactage maximal est atteinte.

### 2.2. Suspensions de sphères avec interactions molles

Derjaguin (1974), puis Chuarev (1985) suggèrent de considérer la double couche comme appartenant à la phase dispersée, en raison des interactions liantes très fortes entre les particules solides et la double-couche (Cugniet, 2003).

La rhéologie de telles suspensions est alors contrôlée par les trois paramètres suivants : fraction volumique en solide, diamètre des particules et concentration en électrolyte. En augmentant la concentration de la solution en électrolyte, l'épaisseur de la double-couche diminue et la fraction volumique effective, donnée par l'Eq. 1.4-3, s'approche de la fraction volumique en solide.

$$\Phi_{eff} = \Phi \left[ 1 + \frac{1/\kappa}{D_p/2} \right] \quad \text{Eq. 1.4-3}$$

Où  $1/\kappa$  est la longueur de Debye - Hückel, qui représente l'épaisseur de la double-couche électronique.

Au contraire, de faibles concentrations en électrolyte permettent d'étendre l'épaisseur de la double-couche, et de créer des interactions entre particules plus molles. La suspension acquiert ainsi un comportement plus élastique.

Il est alors possible d'obtenir des suspensions présentant un comportement souhaité en jouant sur ces paramètres.

### 2.3. Suspensions avec encombrement stérique

Dans le cas de suspensions de particules pouvant adsorber une couche d'additifs ou de macromolécules d'épaisseur  $\delta$ , le comportement rhéologique de la suspension dépend largement du rapport de cette épaisseur au diamètre des particules. Si la couche adsorbée est relativement compacte, les particules peuvent être considérées comme des sphères dures de diamètre effectif supérieur au diamètre propre de la particule :  $D_{p,eff} = D_p + 2\delta$ . Ceci amène à introduire une fraction volumique effective  $\Phi_{eff} > \Phi$  définie par l' Eq. 1.4-4.

$$\Phi_{eff} = \Phi \left[ 1 + \frac{\delta}{D_p/2} \right]^3 \quad \text{Eq. 1.4-4}$$

où  $\delta$  représente l'épaisseur de la couche adsorbée.

La *Figure 1.4-a* présente l'évolution de la viscosité relative en fonction du taux de cisaillement et de la taille des particules, pour une fraction volumique en particules donnée. Les fortes viscosités observées  $2\delta \approx D_p$  illustrent les phénomènes « d'interactions molles » à grande distance.

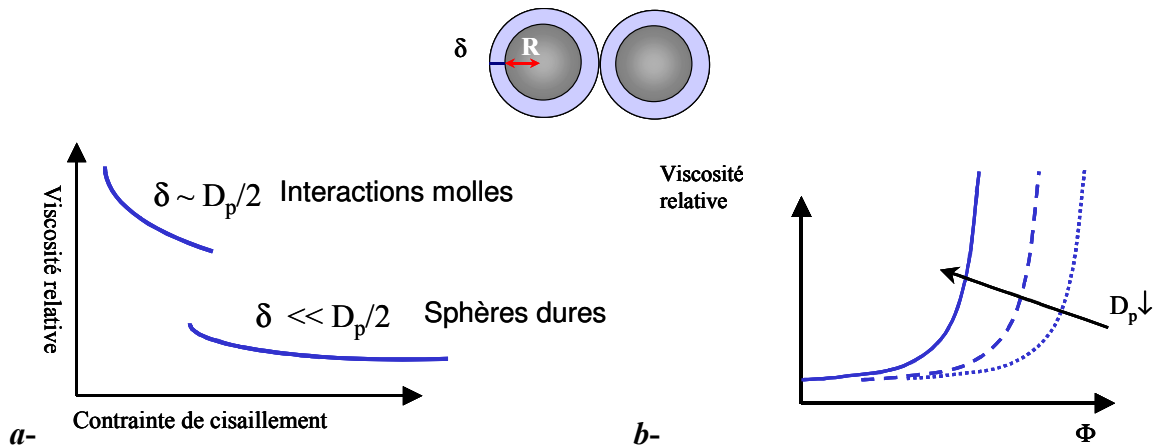


Figure 1.4-3 : Comportement rhéologique de suspensions stabilisées par encombrement stérique.  
(Tadros, 1996)

La Figure 1.4-3b met en évidence le fait que la fraction volumique correspondant au compactage maximal, pour laquelle la valeur de la viscosité diverge diminue avec le diamètre des particules. En effet, la fraction volumique effective est d'autant plus éloignée de la fraction volumique en solide que le diamètre des particules est faible devant l'épaisseur de ma couche adsorbée.

### 3. Phénomène d'aggrégation au sein d'une suspension

#### 3.1. Formation d'agrégats

Dans une suspension, les particules peuvent s'organiser entre elles pour former des structures tridimensionnelles de plus grandes tailles et de formes plus ou moins ramifiées.

Un agrégat est un objet formé de particules dites « élémentaires » ou « primaires », reliées entre elles par des forces d'interactions. Au sein de ces grosses structures, appelées « agrégats », les particules conservent leur identité (forme et taille). La distance entre deux particules d'un agrégat dépend alors de la nature de leurs interactions.

On distingue alors les phénomènes réversibles des phénomènes irréversibles. Pour ces derniers, les particules entrant en contact se collent de manière définitive. Dans le cas contraire, les systèmes agrégés sont dits « instables » et les agrégats présents dans la suspension peuvent être détruits sous l'action d'un cisaillement important.

Les agrégats se forment sous l'effet de collisions entre particules. Ils peuvent également être détruits s'ils sont soumis à des contraintes supérieures aux forces d'interaction entre particules. Ainsi, une suspension de particules solides dans un milieu continu, soumise à un champ de cisaillement, peut former des agrégats sous l'effet du cisaillement (Figure 1.4-4). Ce même cisaillement limite la taille maximale atteinte par ces agrégats en exerçant sur les particules les plus éloignées du centre de l'agrégat une force supérieure à la force d'attraction exercée par les autres particules de l'agrégat. Ainsi, l'action d'un champ de cisaillement provoque la destruction des plus gros agrégats, non pas en particules élémentaires, mais en agrégats de plus petites tailles, plus compacts et plus résistants aux forces de cisaillement. Ces petites structures peuvent se comporter comme des particules de type « sphère dure », et se réorganiser, sous l'effet du cisaillement, selon des plans parallèles glissant les uns sur les autres.

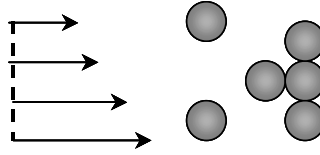


Figure 1.4-4 : Agrégat soumis à un champ de cisaillement

### 3.2. Différentes approches pour la description des agrégats

La description des agrégats est délicate dans la mesure où, bien souvent, on ne connaît que la fraction volumique en particules primaires. Les objets formés, de manière générale, ne sont pas compacts mais composés de particules solides et de phase continue. Nous présentons dans un premier temps une description de ces agrégats tenant compte de la fraction volumique en agrégats, puis une approche plus récente introduisant leur dimension fractale.

#### □ Approche de Firth & Hunter (1976 a,b,c ; 1980)

Firth, Hunter & Van de Ven, dans les années 1970, ont basé leur approche sur une étude du rapport ( $C_{FP}$ ) entre les fractions volumiques en particules primaires ( $\Phi_P$ ) d'une part, et en agrégats ( $\Phi_A$ ) d'autre part. Cette approche, assez intuitive, permet de comparer facilement la taille des particules élémentaires, la taille des agrégats et le nombre de particules élémentaires par agrégat. Les différents paramètres utilisés sont présentés ci-dessous.

$$C_{FP} = \frac{\Phi_A}{\Phi_P} \quad \text{Eq. 1.4-5}$$

$$\Phi_P = N_P \frac{4}{3} \pi R_P^3 \quad \text{Eq. 1.4-6}$$

$$\Phi_A = N_A \frac{4}{3} \pi R_A^3 \quad \text{Eq. 1.4-7}$$

$N_P$  et  $N_A$ ,  $R_P$  et  $R_A$  sont respectivement les densités numériques et les rayons pour les particules primaires et les agrégats.  $C_{FP}$  est alors d'autant plus grand que la structure de l'objet est ouverte, c'est-à-dire que l'objet est peu compact.

#### □ Dimension fractale

Une approche plus récente fait intervenir la dimension fractale  $f$  des objets formés par les particules élémentaires. L'hypothèse d'objet fractal consiste à supposer que les agrégats formés sont sphériques et symétriques. Cette dimension fractale est définie par la répartition de la masse de l'objet en fonction de la distance par rapport à son centre :

$$m(r) \propto r^f \quad \text{Eq. 1.4-8}$$

Pour un agrégat de rayon  $R_i$  formé de  $i$  particules identiques de rayon  $R_1$ , on peut écrire la relation :

$$\frac{R_i}{R_1} = \left( \frac{i}{S} \right)^{1/f} \quad \text{Eq. 1.4-9}$$

avec  $S \approx 0,42f - 0,22$ , pour  $f > 1,5$ , facteur de structure dont l'expression a été obtenue par Gmachowski (1996) à l'aide de simulations numériques.

La fraction volumique locale en solide dans un objet fractal s'exprime alors sous la forme :

$$\Phi_f(r) = \frac{S}{3} f \left( \frac{r}{R_1} \right)^{f-3} \quad \text{Eq. 1.4-10}$$

Quant à la fraction volumique moyenne de solide, elle s'écrit :

$$\bar{\Phi}_f = S \left( \frac{R_i}{R_1} \right)^{f-3} \quad \text{Eq. 1.4-11}$$

Ainsi, pour  $f = 3$  l'objet fractal est compact ; sa masse varie comme son volume et le facteur de structure vaut 1.

#### □ Comparaison des deux approches

Si l'on suppose que toutes les particules primaires font partie d'objets ayant tous la même dimension fractale, on peut alors exprimer les paramètres utilisés par Firth & Hunter ( $C_{FP}$ ,  $\Phi_p$ ,  $\Phi_A$ ) en fonction de cette dimension fractale  $f$ . Les expressions équivalentes pour chaque approche sont présentées dans le Tableau 1.4-1.

Paramètre	Firth & Hunter	Dimension fractale
$C_{FP}$	$\Phi_A / \Phi_p$	$\frac{1}{\Phi_f} = \frac{1}{S} \left( \frac{R_i}{R_1} \right)^{3-f}$
Nombre de sphères dans un agrégat (i)	$\frac{1}{C_{FP}} \left( \frac{R_i}{R_1} \right)^3$	$S \left( \frac{R_i}{R_1} \right)^f$
Rapport du nombre de particules et du nombre de contacts entre particules par agrégat $i/n_b$	$\frac{C_{FP} - 1}{C_{FP} + 0,7}$ (relation empirique) Van de Ven, 1977	$\frac{\frac{1}{S} \left( \frac{R_i}{R_1} \right)^{3-f} - 1}{\frac{1}{S} \left( \frac{R_i}{R_1} \right)^{3-f} + 0,7}$
Nombre de contacts entre particules par agrégat ( $n_b$ )	$\left( \frac{R_i}{R_1} \right)^3 \frac{C_{FP} + 0,7}{C_{FP} (C_{FP} - 1)}$	$\frac{\left( \frac{R_i}{R_1} \right)^3 + 0,7 S \left( \frac{R_i}{R_1} \right)^f}{\frac{1}{S} \left( \frac{R_i}{R_1} \right)^{3-f} - 1}$
Nombre de collisions par unité de temps et de volume - entre 2 particules	$\frac{3\Phi_p^2 \dot{\gamma}}{\pi^2 R_1^3}$	$\frac{3\Phi_p^2 \dot{\gamma}}{\pi^2 R_1^3}$

- entre 2 agrégats (Smoluchowski, 1917)	$\frac{3\Phi_A^2 \dot{\gamma}}{\pi^2 R_i^3} = \frac{3C_{FP} \Phi_P^2 \dot{\gamma}}{\pi^2 R_i^3}$	$\frac{3\Phi_F^2 \dot{\gamma}}{\pi^2 R_i^3}$
--	--	--

Tableau 1.4-1 : Equivalence entre l'approche de Firth et al. et l'approche par dimension fractale.

### 3.3. Conséquences qualitatives sur la rhéologie des suspensions agrégées

Les suspensions d'agrégats instables présentent un comportement rhéologique rhéofluidifiant, c'est-à-dire qu'elles subissent une fluidification sous l'effet d'une sollicitation croissante. En effet, la destruction des grosses structures entraîne la libération d'un volume de fluide jusqu'alors emprisonné entre les particules formant les agrégats. Dans ce cas, la fraction volumique effective, qui prend en compte à la fois le volume solide propre des particules et le volume du fluide emprisonné, diminue. En conséquence, la viscosité apparente diminue également. Cette propriété de rhéofluidification permet de distinguer, *a priori*, les agrégats avec des liaisons inter-particules fortes, des agrégats présentant des liaisons faibles.

## 4. Interprétation de la contrainte seuil

Le comportement rhéologique de certaines suspensions obéit alors à des lois de type Bingham, ou Herschel-Buckley qui ont été présentées dans le Chapitre 1.2. Nous rappelons alors que le comportement d'un fluide de Bingham est décrit par :

$$\begin{cases} \text{Si } \tau \leq \tau_0 & \dot{\gamma} = 0 \\ \text{Si } \tau \geq \tau_0 & \tau = \tau_0 + \mu_0 \dot{\gamma} \end{cases} \quad \text{Eq. 1.4-12}$$

Pour des fractions volumiques en solide suffisamment importantes, on considère qu'un réseau peut se former en l'absence de cisaillement. Ce réseau, dans lequel toutes les particules sont en contact, permet de justifier l'existence d'une contrainte de cisaillement minimale permettant la mise en écoulement de la suspension.

Différents auteurs ont d'ailleurs interprété la contrainte seuil comme la force nécessaire pour vaincre les attractions entre les particules au repos et permettre la mise en mouvement de la suspension.

### 4.1. Hypothèse d'additivité

Gillepsie fut le premier, en 1960, à introduire le concept d'additivité des énergies dissipées au sein d'une suspension de particules solides. L'énergie totale dissipée par la suspension est alors présentée comme la somme de l'énergie dissipée au sein du fluide sous l'effet de la viscosité ( $E_V$ ) et de l'énergie supplémentaire dissipée par les interactions entre particules ( $E_f$ ) (Eq. 1.4-13). En introduisant alors un modèle de type fluide de Bingham, il est possible de mettre en évidence le lien entre la contrainte seuil ( $\tau_0$ ) de l'écoulement et l'énergie supplémentaire dissipée à cause de la présence de particules en suspension.

$$\begin{aligned}
 E &= E_V + E_f \\
 \tau \dot{\gamma} &= \mu_0 \dot{\gamma}^2 + \tau_0 \dot{\gamma} \\
 E_V &= \mu_0 \dot{\gamma}^2 \\
 E_f &= \tau_0 \dot{\gamma}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 1.4-13}$$

Il reste alors à identifier les phénomènes responsables de cette dissipation énergétique ( $E_f$ ) et qui permettent d'interpréter la contrainte seuil ( $\tau_0$ ). Pour ce faire, nous nous intéressons à la fréquence et à la nature des interactions entre particules.

#### 4.2. Fréquence des interactions entre particules

Chander (1998) propose une expression de la distance moyenne entre particules sous une forme prenant en compte la fraction de compactage maximale (Eq. 1.4-14).

$$H = D_p \left[ \left( \frac{\Phi_m}{\Phi} \right)^{1/3} - 1 \right]
 \tag{Eq. 1.4-14}$$

où  $D_p$  représente le diamètre moyen des particules en suspension, et  $\Phi_m$  la fraction volumique obtenue avec une compacité maximale. Celle-ci dépend de la forme des particules utilisées ainsi que de leur distribution granulométrique. La compacité maximale obtenue avec une suspension de sphères monodisperse vaut 0,74.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le cisaillement appliqué à une suspension est responsable de l'agglomération de particules mais aussi de la rupture de contacts. Dans le cas où l'on considère un régime permanent, c'est-à-dire que la nature de la suspension ne varie pas au cours du temps, le nombre de collisions ( $n_C$ ) est égal au nombre de ruptures de contact entre particules ( $n_{sep}$ ) (Eq. 1.4-15).

$$n_{sep} = n_C
 \tag{Eq. 1.4-15}$$

Von Smoluchowski, en 1917, exprima le nombre de collisions par unité de temps et de volume dans une suspension de sphères identiques en fonction de la fraction volumique en particules, de leur taille et de la vitesse de cisaillement, sous la forme de l'Eq. 1.4-16.

$$n_C = \frac{3\Phi^2 \dot{\gamma}}{\pi^2 R_1^3}
 \tag{Eq. 1.4-16}$$

Cette expression est une approximation qui ne tient pas compte des forces d'interaction entre particules et des effets hydrodynamiques, mais qui est couramment utilisée.

Van de Ven et Masson (1977) introduisent alors un facteur d'efficacité de collision  $\alpha_0 \leq 1$ , afin de tenir compte qu'une partie seulement des collisions aboutit à la création effective d'agrégats. Ce facteur d'efficacité est fonction de la nature des particules en suspension et de la vitesse de cisaillement. Le nombre de liaisons créées par unité de volume et de temps s'écrit alors sous la forme de l'Eq. 1.4-17.



$$n_{cr     } = n_{sep} \frac{3\alpha_0 \Phi^2 \dot{\gamma}}{\pi^2 R_1^3} \quad \text{Eq. 1.4-17}$$

Dans le cas où la suspension est formée d'agrégats, le nombre de collisions entre agrégats par unité de temps et de volume s'exprime en fonction de la taille des agrégats et de la fraction volumique en agrégat.

#### 4.3. Natures et expressions des énergies mises en jeu

D'autre part, au sein des agrégats, des dissipations énergétiques liées à l'étirement des liaisons entre particules et à l'emprisonnement de fluide à l'intérieur de la structure, peuvent également être envisagées.

Le nombre de contacts et de séparations    considérer, ainsi que l'énergie dissipée par les particules en suspension, sera alors fonction de l'approche considérée. Les différents cas envisagés, sont présentés ci-dessous par ordre de complexité croissante.

#####    Collision et rupture particule/particule

Dans ce cas, l'énergie dissipée par les ruptures des liaisons est le produit du nombre de liaisons rompues par l'énergie de rupture d'une liaison ( $E_{sep}$ ).

$$n_{sep-PP} = \frac{3\Phi_p^2 \dot{\gamma}}{\pi^2 R_1^3} \quad E_f = n_{sep-PP} E_{sep} \quad \text{Eq. 1.4-18}$$

#####    Collision et rupture agrégat/agrégat

Il paraît raisonnable de penser que l'énergie de séparation mise en jeu dans ce cas est la même que dans le cas ci-dessus, dans la mesure où les contacts entre agrégats ont lieu localement entre deux particules de deux agrégats différents. Il faut cependant tenir compte du nombre de liaisons entre particules élémentaires rompues ( $n_{A-A}$ ) lorsque deux agrégats sont séparés.

$$n_{sep-AA} = \frac{3\Phi_A^2 \dot{\gamma}}{\pi^2 R_i^3} \quad E_f = n_{sep-AA} n_{A-A} E_{sep} \quad \text{Eq. 1.4-19}$$

#####    Modèle d'agrégat élastique

C'est le modèle proposé par Firth & Hunter (1976) (« Elastic Floc Model ») afin d'interpréter la contrainte seuil de cisaillement observée pour certaines suspensions.

Leur raisonnement est bâti sur l'hypothèse que, dans un agrégat soumis à un cisaillement ou à un choc, les particules élémentaires constituant l'agrégat subissent toutes un déplacement de quelques nanomètres par rapport à leurs positions initiales. Toutes les liaisons entre particules sont alors étirées, mais seule une partie d'entre elle sera détruite par le cisaillement.   tant donnée la grande quantité de liaisons mises en jeu par la déformation, c'est l'énergie élastique ( $E_e$ ) qui prédomine sur l'énergie de rupture.

Il faut donc prendre en compte le nombre de collisions entre agrégats ( $n_{sep-AA}$ ), ainsi que le nombre de liaisons concernées à l'intérieur d'un agrégat ( $n_b$ ), dont les expressions sont données par Eq. 1.4-20 et Eq. 1.4-21.

$$n_{sep-AA} = \frac{3\Phi_A^2 \dot{\gamma}}{\pi^2 R_i^3} \quad \text{Eq. 1.4-20}$$

$$n_b \approx \left(\frac{R_i}{R_l}\right)^3 \frac{C_{FP} + 0,7}{C_{FP}(C_{FP} - 1)} = \frac{\left(\frac{R_i}{R_l}\right)^3 + 0,7S\left(\frac{R_i}{R_l}\right)^f}{\frac{1}{S}\left(\frac{R_i}{R_l}\right)^{3-f} - 1} \quad \text{Eq. 1.4-21}$$

$$E_f = n_{sep-AA} (E_{sep} + 2n_b E_e) \quad \text{Eq. 1.4-22}$$

#### □ Prise en compte des mouvements de fluide

Van de Ven et Hunter (1977) ont complété le modèle précédent suite à l'observation d'un écart entre les valeurs calculées et les résultats expérimentaux. Cette différence est interprétée comme l'énergie dissipée par le mouvement du fluide contenu dans l'agrégat ( $E_L$ ), dont il n'a pas été question dans les modèles précédents. Le fluide, emprisonné au sein de l'agrégat, est déplacé par deux phénomènes distincts qui sont, d'une part, le déplacement des particules primaires à chaque extrémité de leur liaison élastique ( $E_s$ ) et, d'autre part, la déformation globale de l'agrégat ( $E_A$ ). Cette énergie dissipée est calculée à partir de la résistance de Stokes, le fluide ayant tendance à s'opposer au mouvement des particules.

$$E_L = E_s + E_A \quad \text{Eq. 1.4-23}$$

$$E_f = n_{sep-AA} (2n_b E_e + 2i(E_s + E_A)) \quad \text{Eq. 1.4-24}$$

Le Tableau 1.4-2 récapitule les énergies présentées ci-dessus et fournit leurs expressions mathématiques.

Nature de la dissipation énergétique	Expression mathématique
Rupture de contact entre particules (Hypothèse d'interactions de Van der Waals)	$E_{sep} = \frac{AR_1}{12d_0}$
Energie élastique -Etirement des liaisons	$E_e = \frac{R_1}{2} \left( \frac{n_F}{n_c} \right)^2 (d_1 - d_0) Q$ $Q = \frac{-A}{12d_1^2} + B(d_1)\zeta^2$
Energie dissipée (en moyenne par sphère) lors du déplacement de sphères dans un fluide	$E_s = 0,9\lambda\mu\dot{\gamma} \frac{R_i^2 \delta^2}{R_1}$
Energie dissipée par le mouvement du fluide à l'intérieur d'un agrégat soumis à un choc	$E_A = 0,9\pi^2 \lambda\mu\dot{\gamma} R_i^2 \delta$
<i>A : Constante de Hamaker pour 2 particules dans un milieu</i> <i>d<sub>0</sub> : distance minimale d'approche entre deux particules</i> <i>d<sub>1</sub> : distance d'interaction maximale entre deux particules</i> <i>Q : force d'attraction maximale entre deux particules</i> <i>δ : Amplitude des vibrations des liaisons entre particules</i>	
<i>γ̇ : Vitesse de cisaillement</i> <i>μ : Viscosité de la phase continue</i> <i>λ : Facteur de correction à la loi de Stokes</i> <i>ζ : Potentiel-ζ d'une particule isolée</i>	

Tableau 1.4-2 : Expressions des énergies mises en jeu (Firth et al. 1976a, b,c ; 1980)

## 5. Conclusion

Le comportement rhéologique d'une suspension peut donc donner des informations sur la nature des interactions entre les particules qu'elle contient. Si ces dernières sont importantes, le fluide peut présenter une contrainte seuil de cisaillement.

Par le contrôle des propriétés de la suspension, il est possible de modifier la nature ou l'intensité des interactions entre particules. Ainsi, le comportement rhéologique du fluide peut être adapté à l'application visée.

## Écoulements stratifiés

Une suspension est composée d'une phase solide et d'une phase liquide. Dans le cas où les masses volumiques de chaque phase sont différentes, les particules solides peuvent se répartir de manière inhomogène selon la verticale sous l'effet de la pesanteur : c'est le phénomène de stratification. On observe alors un gradient vertical de concentration en particules.

Cette répartition des particules est due à l'ensemble des forces qu'elles subissent. L'écoulement du fluide porteur ou la forte concentration en particules de la solution sont des facteurs qui jouent un rôle important dans le phénomène de stratification.

### 1. Régimes d'écoulement et pertes de charge

Dans le cas des écoulements de suspensions, on distingue classiquement les régimes homogène, hétérogène et stratifié représentés sur la Figure 1.5-1 et décrits ci-après.

#### 1.1. Description des régimes d'écoulement

##### ☐ Écoulement homogène

La fraction volumique en particules est uniforme, indépendante du point considéré. Cet écoulement est obtenu avec des vitesses de fluide de transport élevées ou des fractions massiques en solide importantes.

##### ☐ Écoulement hétérogène

La concentration en particules présente un gradient de concentration vertical lié à un rassemblement des particules vers le haut ou vers le bas de la conduite selon le rapport des densités des phases continue et dispersée. Ce régime apparaît lorsque la vitesse d'entraînement du fluide porteur est de l'ordre de grandeur de la vitesse glissement de la phase solide par rapport à la phase liquide.

Parmi les écoulements stratifiés, on peut encore distinguer deux cas particuliers :

##### ☐ Écoulement de lit fluidisé

La fraction volumique en solide sur une des parois de la conduite est la fraction de compactage maximal. Ainsi, les particules sont toutes en contact et se déplacent à la même vitesse. Dans le reste de la conduite, l'écoulement est hétérogène.

##### ☐ Écoulement de lit stationnaire

Une partie des particules formant le lit est immobilisée à la paroi, l'autre partie se déplaçant en bloc. Dans le reste de la conduite, l'écoulement est hétérogène.

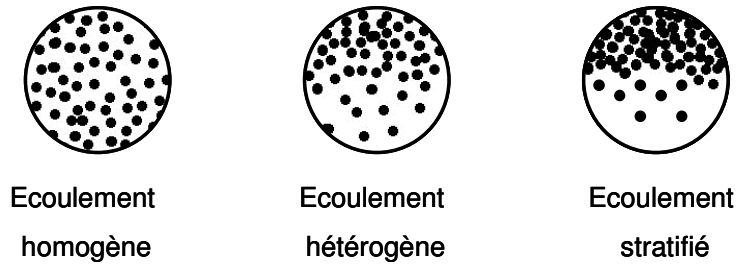


Figure 1.5-1 : Classification des régimes d'écoulement des suspensions

### 1.2. Pertes de charge

Les différents régimes d'écoulement se distinguent par la répartition des particules solides dans la section de la conduite. Cette distribution locale influe sur le comportement global de la suspension. Ainsi, celui-ci ne dépend pas uniquement de sa fraction volumique en particules mais est influencé par la répartition de ces particules dans la section de la conduite.

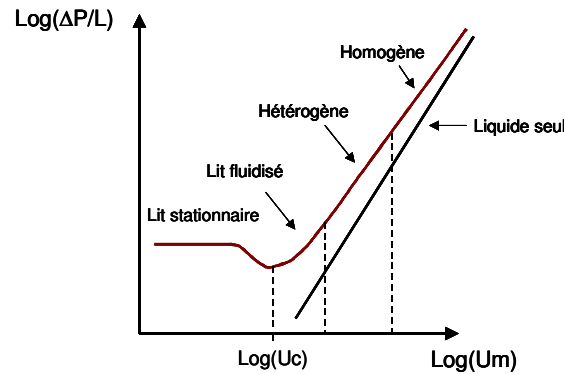


Figure 1.5-2 : Pertes de charge en fonction de la vitesse moyenne pour différents régimes (Turian et Yuan, 1977)

La Figure 1.5-2 met en évidence l'effet du changement de régime d'écoulement sur les pertes de charge. Sur cette figure sont comparés les comportements de la suspension et de la phase liquide seule. Lorsque la teneur en particules est faible, le comportement de la suspension est peu différent de celui de la phase liquide. L'écart s'accroît lorsque la fraction volumique en solide augmente.

Le régime d'écoulement homogène s'approche de celui de la phase continue seule. En effet, il a été observé que pour ce régime, les interactions entre les particules sont uniformes même si la suspension est très chargée. On est alors très proche d'un régime d'écoulement newtonien (Kitanovski, 2002).

Le régime stratifié est celui qui pose le plus de problème de transport puisque les pertes de charge augmentent considérablement au fur et à mesure que la stratification se produit. En effet, les particules solides ont tendance à s'agglomérer dans la partie supérieure ou inférieure de la conduite, ce qui réduit la section réellement disponible pour le fluide de transport.

L'écoulement hétérogène est un régime intermédiaire entre l'écoulement homogène et le régime stratifié. Les particules ont tendance à se concentrer à l'un côté de la conduite. Le comportement de la suspension s'écarte alors de celui d'un fluide newtonien.

Ces considérations permettent enfin de justifier que l'écoulement de suspensions plus concentrées en particules solides est parfois plus facile que celui d'une suspension moins chargée. En effet, en augmentant la fraction volumique en particules, il est possible d'atteindre un régime homogène à une vitesse plus faible. Dans ce cas, les pertes de charge sont réduites par rapport à celles obtenues avec un coulis moins concentré, mais en régime hétérogène (Ayl, 2003).

### 1.3. Expressions empiriques des coefficients de perte de charge

Turian et Yuan (1977) ont déterminé de manière empirique les coefficients de perte de charge associés à chaque configuration d'écoulement. Les résultats expérimentaux ont été obtenus à partir de suspensions composées de particules de divers matériaux dispersées dans de l'eau. Les corrélations obtenues sont présentées dans le Tableau 1.5-1.

Régime d'écoulement	Expression du coefficient de perte de charge linéaire	Transition entre ces régimes
Lit stationnaire (Régime 0)	$f - f_w = 0,4036 C^{0,7389} f_w^{0,7717} C_D^{-0,4054} F_r^{-1,096}$	
Lit fluidisé (Régime 1)	$f - f_w = 0,9857 C^{1,0180} f_w^{1,0460} C_D^{-0,4213} F_r^{-1,354}$	$R_{01} = \frac{\bar{U}^2}{31,93 C^{1,083} f_w^{1,064} C_D^{-0,0616} Dg(s-1)}$
Hétérogène (Régime 2)	$f - f_w = 0,5513 C^{0,8687} f_w^{1,200} C_D^{-0,1677} F_r^{-0,6938}$	$R_{12} = \frac{\bar{U}^2}{2,411 C^{0,2263} f_w^{-0,2334} C_D^{-0,3840} Dg(s-1)}$
Homogène (Régime 3)	$f - f_w = 0,8444 C^{0,5024} f_w^{1,428} C_D^{0,1516} F_r^{-0,3531}$	$R_{23} = \frac{\bar{U}^2}{0,2859 C^{1,075} f_w^{-0,6700} C_D^{-0,9375} Dg(s-1)}$
$F_r$ : nombre de Froude $f = (-\Delta P/L)(D/2\rho\bar{U}^2)$ : coefficient de perte de charge de la suspension $f_w$ : coefficient de perte de charge de la phase liquide seule $C$ : concentration volumique en particules $C_D = (4/3) gD_p(s-1)/w_0^2$ coefficient de traînée $R_{ij}$ : Nombre de régime – Définit la transition du régime d'écoulement $i$ au régime $j$ .		$D$ : Diamètre de la conduite $s = \rho_s/\rho_l$ $g$ : Accélération de la pesanteur

Tableau 1.5-1 : Corrélations empiriques pour la prédiction des pertes de charge d'une suspension (Turian et Yuan, 1977)

Les résultats sont présentés sous la forme d'un produit entre le coefficient de perte de charge du liquide porteur seul, de la concentration en particules, du coefficient de traînée, et du nombre de Froude. Les auteurs introduisent également un « nombre de régime »  $R_{ij}$  qui permet de délimiter les différents régimes d'écoulement. Ce nombre adimensionnel, dont certaines expressions sont données dans le Tableau 1.5-1, représente le rapport entre les forces d'inertie et de flottabilité. Les nombres de régime  $R_{13}$   $R_{02}$   $R_{03}$  ont également été déterminés même s'ils ne sont pas reportés ici.

## 2. Vitesse de flottaison d'une particule – Vitesse de sédimentation d'une suspension

La vitesse de flottaison d'une particule est la vitesse qu'une particule acquiert selon la verticale sous l'effet de la pesanteur.

La vitesse de sédimentation d'une suspension est la vitesse d'entraînement limite pour laquelle a lieu la transition entre les régimes d'écoulement hétérogène et de lit mobile.

Ce paragraphe propose une méthode de calcul de la vitesse de flottaison d'une particule isolée ou au sein d'une suspension concentrée. Des résultats concernant la vitesse de sédimentation d'une suspension sont ensuite présentés.

### 2.1. Forces s'exerçant sur une particule en suspension

Les particules en suspension dans un fluide en écoulement sont soumises à différentes forces :

- la pesanteur ;
- les forces d'interaction entre particules ;
- la poussée d'Archimède, liée à la différence de masse volumique entre le fluide et les particules ;
- la force de traînée, liée à la différence de vitesse entre le fluide porteur et la particule ;
- la force de portance, due à un gradient de vitesse perpendiculaire à la direction de l'écoulement.

Les forces d'interaction entre particules sont les plus difficiles à évaluer dans la mesure où elles interviennent de manière stochastique. L'intensité et la fréquence d'observation de ces forces d'interaction augmentent avec la fraction massique en cristaux puisque la distance moyenne entre les particules diminue (Eq. 1.4-13).

### 2.2. Particule isolée dans un fluide au repos

Considérons une particule sphérique, de masse volumique  $\rho_s$ , plongée dans un fluide au repos de masse volumique différente  $\rho_l$ . Sous l'effet de la pesanteur, la particule se met en mouvement, selon la verticale et présente un mouvement accéléré jusqu'à ce que la force de traînée compense les forces d'Archimède et de pesanteur. La vitesse terminale ( $v_\infty$ ) est alors atteinte. L'Eq. 1.5-1 (Bird, 1960) présente l'expression du bilan des forces appliquées à la particule, la force de traînée ( $F_D$ ) étant exprimée dans le cas d'un écoulement de Stokes ( $Re \ll 1$ ). L'Eq. 1.5-2 fournit l'expression de la vitesse terminale obtenue en régime stationnaire.

$$\rho_s \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{dv_p}{dt} = -\rho_s g \frac{4}{3} \pi R^3 + \rho_l g \frac{4}{3} \pi R^3 - F_D \quad \text{Eq. 1.5-1}$$

$$F_D = 6\pi\mu_l R v_p$$

$$v_\infty = \frac{2}{9} \frac{\rho_s}{\mu_l} R^2 g \left( \frac{\rho_l}{\rho_s} - 1 \right) = \frac{1}{18} \frac{\rho_s}{\mu_l} D_p^2 g \left( \frac{1}{s} - 1 \right) \quad \text{Eq. 1.5-2}$$

Le paramètre  $s = \rho_s / \rho_l$ , rapport des masses volumiques de la particule solide et de la phase liquide, apparaît alors comme un paramètre déterminant dans l'étude des phénomènes de

sédimentation. En introduisant également le temps de relaxation de la particule ( $\tau_r$ ), la vitesse terminale de la particule dans le fluide au repos se met sous la forme de l'Eq. 1.5-3. Elle est aussi appelée « vitesse de Stokes ».

$$v_{\infty} = \tau_r g \left( \frac{\rho_s}{\rho_l} - 1 \right)$$

$$\tau_r = \frac{1}{18} \frac{\rho_s}{\mu_l} D_p^2$$
Eq. 1.5-3

La Figure 1.5-3 présente alors, en fonction du temps, l'évolution de la vitesse de chute ou de remontée d'une particule isolée dans un fluide au repos.

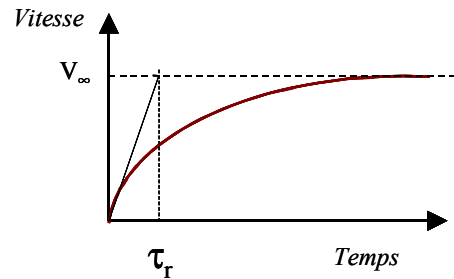


Figure 1.5-3 : Evolution de la vitesse d'une particule initialement au repos dans un fluide au repos

### 2.3. Particule isolée dans un fluide en écoulement

Considérons maintenant une particule isolée en suspension dans un fluide en écoulement à la vitesse  $U$ , et soumise à une vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Nous cherchons alors à déterminer le comportement de cette particule au cours de son transport par la phase continue.

Un nombre adimensionnel intéressant est le nombre de Stokes, défini comme le rapport entre le temps de relaxation de la particule ( $\tau_r$ ), introduit précédemment, et le temps caractéristique de l'écoulement ( $\tau_e$ ), inverse de la vitesse de cisaillement.

$$St = \frac{\tau_r}{\tau_e} = \left( \frac{\rho_s D_p^2}{18 \mu_l} \right) \dot{\gamma}$$
Eq. 1.5- 4

La valeur du nombre de Stokes donne une idée du comportement de la particule :

➤  $St \gg 1$

Le temps de relaxation de la particule est grand devant le temps caractéristique de l'écoulement. La particule est peu - voire pas - influencée par les variations de vitesse de la phase continue. Les effets d'inertie prédominent.

➤  $St \ll 1$

Le temps de relaxation de la particule est très faible et celle-ci répond très rapidement aux sollicitations extérieures. La particule suit parfaitement les lignes de courant et se comporte comme un traceur de l'écoulement.

➤  $St \approx 1$



Les temps caractéristiques de la particule et de l'écoulement sont du même ordre de grandeur. La trajectoire de la particule est modifiée par les fluctuations de l'écoulement mais ne suit pas parfaitement les filets fluides. Les particules ont alors tendance à être éjectées hors des zones de cisaillement par effet d'inertie.

Le bilan des forces s'exerçant sur la particule en suspension fait intervenir la vitesse du fluide porteur (Eq. 1.5- 5). Il est à noter que seules les forces de pesanteur, d'Archimède et de traînée ont été prises en compte, les effets des forces de portance et de masse ajoutée étant négligés.

$$\rho_s \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{d\mathbf{v}_p}{dt} = -\rho_s \mathbf{g} \frac{4}{3} \pi R^3 + \rho_l \mathbf{g} \frac{4}{3} \pi R^3 - \mathbf{F}_D$$

$$\mathbf{F}_D = C_D \frac{\pi R^2}{2} \rho_l \|\mathbf{U} - \mathbf{v}_p\| (\mathbf{U} - \mathbf{v}_p)$$

Eq. 1.5- 5

La force de traînée n'est plus calculable par la loi de Stokes, mais fait intervenir le coefficient de traînée  $C_D$ , lequel dépend du nombre de Reynolds de particule :  $Re_{w0} = \rho_l \|\mathbf{U} - \mathbf{v}_p\| D_p / \mu_l$ .

La vitesse terminale de la particule isolée s'écrit alors sous la forme générale de l'Eq. 1.5- 6.

$$w_0 = \left( \frac{4}{3} g \left| 1 - s \right| \frac{D_p}{C_D} \right)^{1/2}$$

Eq. 1.5- 6

Cette vitesse terminale peut être utilisée dans le cas de suspensions suffisamment peu concentrées, pour lesquelles la vitesse de sédimentation de chaque particule n'est pas influencée par la présence des autres particules.

#### 2.4. Vitesse de flottaison d'une particule en suspension

Lorsque l'on considère le transport d'une suspension concentrée de particules solides, et non plus une particule isolée, les interactions entre particules modifient la vitesse de sédimentation de chaque particule. La présence des autres particules constitue en général un frein à la stratification. La vitesse de glissement de la particule dépend alors de la fraction volumique en particules solides. Le Tableau 1.5-2 récapitule différentes expressions proposées dans la littérature.

Les lois proposées par Robinson (1926) et Steinour (1944) supposent que la vitesse de sédimentation d'une suspension dépend de la viscosité apparente ( $\mu_0$ ) et de la masse volumique ( $\rho_0$ ) de la suspension.

Cette hypothèse est démentie par Richardson & Zaki (1954). En effet, les particules environnantes jouent un rôle sur la trajectoire d'une particule en accentuant les gradients de vitesse dans les zones laissées disponibles au fluide. Par contre, la force de résistance à l'avancement d'une particule est bien exercée par le fluide de viscosité  $\mu_l$ . Richardson &

Zaki (1954) proposent alors de différencier trois cas, en fonction du nombre de Reynolds de particule associé à la vitesse de sédimentation en suspension très diluée ( $Re_{w0} = \frac{\rho_l w_0 D_p}{\mu_l}$ ).

Ces cas sont présentés dans le Tableau 1.5-2.

Auteur	Année	Expression proposée	Commentaires
Robinson <sup>a</sup>	1926	$w = K \frac{D_p^2 (\rho_s - \rho_0) g}{\mu_0}$	K : constante
Steinour <sup>a</sup>	1944	$w = \frac{D_p^2 (\rho_s - \rho_0) g}{18 \mu_0} (1 - \Phi)^2 10^{-1,82\Phi}$	
		$\frac{w}{w_0} = (1 - \Phi)^n$	
		$w_0 = \frac{D_p^2 (\rho_s - \rho_l) g}{18 \mu_l}$	
Richardson & Zaki	1954	$n = \left( 4,35 + 17,5 \frac{D_p}{D} \right) Re_{w0}^{-0,03}$	$0,2 < Re_{w0} < 1$
		$n = \left( 4,45 + 18 \frac{D_p}{D} \right) Re_{w0}^{-0,1}$	$1 < Re_{w0} < 200$
		$n = 4,45 Re_{w0}^{-0,1}$	$200 < Re_{w0} < 500$
Wasp E.J. <sup>b</sup>	1977	$w = 4,0 \left( \frac{D_p}{D} \right)^{1/6} \Phi^{1/5} [2gD s-1 ]^{1/2}$	Écoulement turbulent $\Phi > 0,01$

<sup>a</sup> : cité par Richardson & Zaki (1954)

<sup>b</sup> : cité par Kaushal (2002)

Tableau 1.5-2 : Expressions de la vitesse de flottaison d'une particule en suspension

## 2.5. Vitesse de sédimentation d'une suspension

On définit la vitesse de sédimentation comme la vitesse moyenne d'une suspension pour laquelle a lieu la transition entre l'écoulement hétérogène et l'écoulement de lit mobile. Pour des vitesses d'entraînement inférieures à cette vitesse de sédimentation, la force de traînée est faible devant la force de flottabilité et les particules se regroupent en formant un lit mobile.

Cette vitesse de sédimentation dépend, de manière générale, de la fraction volumique en particules, de leur diamètre, de la différence de densité entre les phases, et du diamètre de la conduite.

Pour des écoulements de suspensions en conduite cylindrique, différents auteurs ont proposé des relations semi-empiriques permettant de calculer une vitesse de sédimentation. Le Tableau 1.5-3 donne les expressions proposées par deux d'entre eux.

Auteur	Année	Expression proposée	Commentaires
Durand R. <sup>a</sup>	1952	$v_{dep} = F_L [2gD s-1 ]^{1/2}$	$F_L(\Phi, D_p)$ Pour de très faibles fractions volumiques ( $\Phi < 0,01$ )
Wasp E.J.	1977	$v_{dep} = 1,87 \left( \frac{D_p}{D} \right)^{1/6} [2gD s-1 ]^{1/2}$	Ecoulement turbulent Suspensions très diluées

<sup>a</sup> : cité par Richardson & Zaki (1954)

Tableau 1.5-3 : Expressions de la vitesse de sédimentation d'une suspension

### 3. Modélisation par une approche « multicouche »

Afin de modéliser les écoulements stratifiés, une première approche consiste à considérer que l'écoulement est constitué de deux ou trois couches glissant les unes sur les autres. Chacune de ces couches est alors décrite par une vitesse moyenne, une concentration moyenne et une épaisseur. C'est l'approche adoptée par Doron et Barnea (1987, 1993, 1996, 1997).

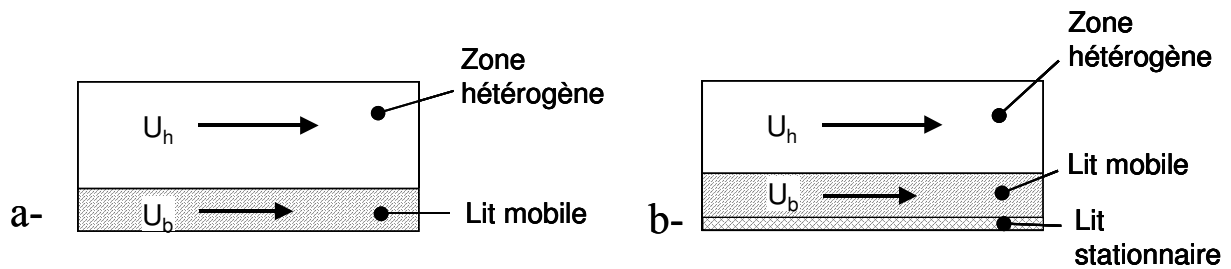


Figure 1.5-4 : Modèles à deux ou trois couches (Doron et Barnea, 1987 ; 1993)

La mise en équations consiste en l'écriture des bilans matières des phases liquide et solide, ainsi que du bilan des contraintes exercées sur chaque « couche ».

Dans le cas du modèle à deux couches développé en 1987 par Doron *et al.*, le système d'équations en écoulement stationnaire est donné par :

$$\begin{array}{llll} \text{Bilans} & U_h \Phi_h A_h + U_b \Phi_b A_b = \bar{U} \Phi A & \text{pour la phase solide} & \text{Eq. 1.5-7} \\ \text{masses :} & & & \end{array}$$

$$U_h (1 - \Phi_h) A_h + U_b (1 - \Phi_b) A_b = \bar{U} (1 - \Phi) A \quad \text{pour la phase liquide} \quad \text{Eq. 1.5-8}$$

$$\begin{array}{llll} \text{Bilans des} & A_h \frac{dP}{dx} = -\tau_h S_h - \tau_i S_i & \text{pour la zone hétérogène} & \text{Eq. 1.5-9} \\ \text{forces :} & & & \end{array}$$

$$A_b \frac{dP}{dx} = -F_b + \tau_i S_i \quad \text{pour le lit mobile} \quad \text{Eq. 1.5-10}$$

$A$ ,  $A_b$ ,  $A_h$  représentent respectivement les aires des sections de la conduite, du lit mobile et de la zone hétérogène.  $S_h$ ,  $S_i$ ,  $S_b$  sont respectivement les surfaces de contact, par unité de

longueur, de la phase hétérogène avec la paroi, de l'interface entre le lit et la phase hétérogène et enfin entre le lit mobile et la paroi de la conduite.

La zone hétérogène est soumise à des contraintes de cisaillement à la paroi ( $\tau_h$ ) et à l'interface avec le lit mobile ( $\tau_I$ ).

Le lit mobile subit lui aussi la contrainte interfaciale ( $\tau_I$ ), et  $F_b$ , la force exercée par la paroi de la conduite sur le lit mobile. Doron *et al.* décomposent cette dernière en une partie liée aux frottements du lit de particules en mouvement sur la paroi ( $F_{bl}$ ) et une force de frottement sec ( $F_{bd}$ ). Cette dernière fait intervenir un coefficient de frottement sec ( $\eta$ ) et, à nouveau, deux contributions : la flottabilité du lit de particules ( $N_w$ ) et sa capacité à transmettre la contrainte de cisaillement, exercée à l'interface avec la zone hétérogène, jusqu'à la paroi ( $N_\phi$ ). Les équations 1.5-11 à 1.5-14 permettent d'explicitier les forces représentées sur la Figure 1.5-5.

$$F_b = F_{bd} + F_{bl} \quad \text{Eq. 1.5-11}$$

$$F_{bl} = \tau_b S_b \quad \text{Eq. 1.5-12}$$

$$F_{bd} = \eta(N_w + N_\phi) \quad \text{Eq. 1.5-13}$$

$$N_w = (\rho_s - \rho_l)g\Phi_b A_b \quad \text{Eq. 1.5-14}$$

$$N_\phi = \frac{\tau_I S_i}{\tan(\phi)}$$

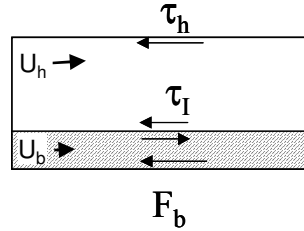


Figure 1.5-5 : Représentation des forces considérées dans le modèle à deux couches (Doron *et al.*, 1987)

Doron *et al.* (1992) ont ensuite retravaillé ce modèle, sans amélioration notable, pour tenir compte d'une vitesse de glissement entre les particules et le fluide dans le mobile. Ensuite, ces mêmes auteurs ont proposé, en 1993, un modèle à trois couches introduisant un lit stationnaire de particules. Ce modèle à trois couches a été validé en 1995 et adapté aux cas d'écoulements dans des conduites inclinées en 1997.

#### 4. Champs locaux : Profils de concentration et de vitesse

On se place maintenant à l'échelle mésoscopique, c'est à dire à l'échelle d'une particule de fluide. Cette échelle est suffisamment grande devant l'échelle moléculaire pour considérer le milieu comme étant continu, et suffisamment petite devant l'échelle macroscopique pour le considérer comme étant homogène. Les lois valables pour des milieux homogènes peuvent alors être appliquées à ces particules de fluide. Ainsi, si l'on connaît en chaque point de la conduite la fraction volumique en particules, les champs locaux de viscosité et de contrainte seuil peuvent être calculés à l'aide de lois semi-empiriques (Tableau 1.3-1). Par intégration sur la section complète de la conduite, on en déduit les grandeurs moyennes, ou apparentes, accessibles à la mesure expérimentale.

##### 4.1. Profil de concentration

Dans le cas où les ordres de grandeur de la vitesse d'entraînement du fluide et de la vitesse de sédimentation de la suspension sont comparables, la concentration en particules solides n'est plus uniforme dans la section de la conduite horizontale, mais varie le long de la verticale.

Schmidt & Rouse (référencés par Kitanovski, 2002) proposent de calculer ce profil de concentration par résolution d'une équation de diffusion de matière (Eq. 1.5-15) où  $\mathcal{D}$  est alors le coefficient de diffusion local.

$$\mathcal{D} \frac{d^2 \Phi(y)}{dy^2} + w \frac{d\Phi(y)}{dy} = 0 \quad \text{Eq. 1.5-15}$$

En régime établi, le profil de concentration obtenu est de la forme de l'Eq. 1.5-16.

$$\Phi(y) = \Phi_0 e^{\left(-\frac{w}{\mathcal{D}} y\right)} \quad \text{Eq. 1.5-16}$$

$\Phi_0$  est la concentration maximale en particules dans la conduite. Cette équation est valable dans la zone de la conduite non saturée en particules, c'est-à-dire dans la zone hétérogène de l'écoulement. Le profil obtenu à l'aide de cette relation a l'allure représentée sur la Figure 1.5-6 b.

Roco & Shook (1987) complètent l'équation Eq. 1.5-16 en effectuant un bilan de quantité de mouvement pour chacune des deux phases en présence. L'équation différentielle proposée est alors de la forme de l'Eq. 1.5-17.

$$\frac{\mathcal{D}^2}{w^2} \frac{d^2 \Phi(y)}{dy^2} + \frac{s\Phi}{(s-1)g \tan \psi} \frac{\partial^2 (\alpha_s v_s^2)}{\partial y^2} + \Phi^2 = 0 \quad \text{Eq. 1.5-17}$$

$\psi$  : angle de friction interne des contraintes dispersives

$\alpha_s$  : coefficient de turbulence (expérimental)

$v_s$  : vitesse de la particule solide

La Figure 1.5-6 présente des allures de profils de concentration pour différents régimes d'écoulement (on suppose ici que les particules solides ont une masse volumique inférieure à celle du fluide).

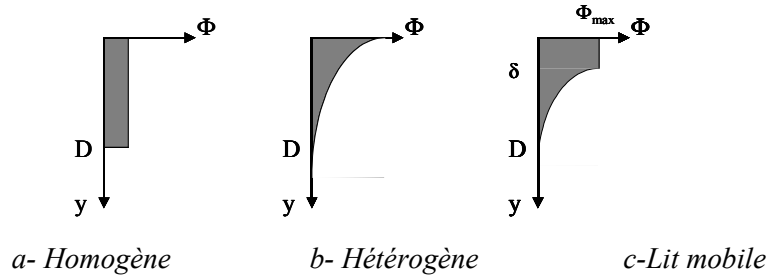


Figure 1.5-6 : Allures des profils de concentration pour différents régimes d'écoulement

#### 4.2. Diffusivité turbulente

Lorsque, dans un milieu au repos, une espèce diffuse sous le seul effet de l'agitation moléculaire, la loi de Fick, permet d'exprimer le flux de matière en fonction du gradient de concentration et de la diffusivité moléculaire  $D$  (Eq. 1.5-18).

$$\mathbf{J} = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}C} \quad \text{Eq. 1.5-18}$$

Lorsque le milieu est agité, ou en écoulement, les phénomènes d'agitation turbulente accentuent les transferts diffusifs. Le flux de matière s'écrit alors à l'aide d'une diffusivité totale, somme de la diffusivité moléculaire et d'une diffusivité turbulente  $D_t$  (Eq. 1.5-19).

$$\mathbf{J} = -(D + D_t) \cdot \overrightarrow{\text{grad}C} \quad \text{Eq. 1.5-19}$$

Dans les zones de l'écoulement où l'intensité turbulente est très importante, la diffusivité turbulente prédomine largement sur la diffusivité moléculaire. Au contraire, dans les zones à très faibles nombres de Reynolds, c'est-à-dire dans la sous-couche visqueuse par exemple, la diffusion moléculaire est prédominante.

Le Tableau 1.5-4 présente quelques expressions de la diffusivité turbulente rencontrées dans la littérature. Certains modèles tiennent compte de la région considérée de l'écoulement en faisant intervenir différents cas de figure selon la distance à la paroi.

Auteur	Année	Expression proposée	Commentaires
Taylor <sup>a,d</sup>	1954	$D_t = 0,052 \dot{\gamma} r_h$ $\dot{\gamma} = \bar{U} \sqrt{f/2}$	$r_h$ : rayon hydraulique
Davies <sup>e</sup>	1966	$\frac{D_t}{D} = \left( \frac{y^*}{14,5} \right)^3 Sc$ $\frac{D_t}{D} = \frac{Sc(y^*)^{(4-y^{*0,08})}}{1000 \left( \frac{2,5 \cdot 10^7}{Re} \right)^{y^*/(400+y^*)}}$	$y^* < 0,05$ $y^* \geq 0,05$ Sc : Nombre de Schmidt $y^*$ : Distance à la paroi adimensionnelle $y^* = \frac{(R-r)\bar{u}}{\nu} \sqrt{\frac{f}{2}}$
Roco & Shook	1987	$\varepsilon_s = \frac{1}{2} \frac{\rho_l}{\rho} Dv^* \varepsilon_l \frac{b\Phi}{\left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^a}$	Exprime l'influence des particules sur la diffusivité turbulente $a, b$ : paramètres ajustables $D$ : diamètre de conduite $v^*$ : Vitesse de frottement $\Phi_m$ : fraction de compactage maximal
Johansen <sup>b</sup>	1991	$D_t = \nu \left( \frac{r^+}{11,15} \right)^3$ $r^+ = \frac{r\bar{U}}{\nu} \sqrt{f/2}$	Valable pour $r^+ \leq 5$ , dans la sous-couche laminaire
Karabelas <sup>c</sup>	1977	$D_{ts} = \beta D_{tl}$	
Longwell <sup>c</sup>	1977	$D_{tl} = 0,369 \dot{\gamma} \frac{y}{R} \left(1 - \frac{y}{R}\right) \quad 0 \leq y/D \leq 0,337$ $D_{tl} = 0,0775 R \dot{\gamma} \quad 0,337 \leq y/D \leq 0,663$ $D_{tl} = 0,369 \dot{\gamma} \left(\frac{y}{R} - 1\right) \left(2 - \frac{y}{R}\right) \quad 0,663 \leq y/D \leq 1,000$	Diffusivité du liquide dans un écoulement turbulent
Kaushal	2002	$D_{ts} = \beta D_{tl}$ $\beta = 1,0 + 0,12504 \exp\left(4,22054 \frac{C_{vf}}{C_{vss}}\right)$	$C_{vf}$ : Concentration volumique en particules $C_{vss}$ : concentration maximale atteignable par gravité

<sup>a</sup> : cité par Doron & Barnea (1987)<sup>b</sup> : cité par Escobedo (1995)<sup>c</sup> : cité par Kaushal (2002)<sup>d</sup> : cité par Kitanovski (2002)<sup>e</sup> : cité par Tandon et al. (1998)

Tableau 1.5-4 : Corrélations pour le calcul de la diffusivité turbulente

#### 4.3. Diffusivité induite par le cisaillement

Leighton & Acrivos (1986) ont étudié expérimentalement le phénomène de remise en suspension d'un lit de particules sédimenté par un écoulement en régime laminaire. Ils ont

ainsi montré que le cisaillement seul permet la remise en suspension de particules solides, et en ont ainsi démontré l'existence d'un phénomène de diffusion induite par le cisaillement.

L'expression approchée du coefficient de diffusion introduit, adimensionné par  $\dot{\gamma}(D_p/2)^2$ , est fournie par l'Eq. 1.5-20.

$$\hat{D} = \frac{1}{3} \Phi^2 \left( 1 + \frac{1}{2} e^{8,80\Phi} \right) \quad \text{Eq. 1.5-20}$$

#### 4.4. Profils de vitesse

Le profil de vitesse est fortement influencé par la présence des particules. En effet, si la phase continue entraîne les particules et influence leurs trajectoires, celles-ci jouent également un rôle sur le profil de vitesse de la phase continue par transfert de quantité de mouvement. Les profils de vitesse correspondant aux profils de concentration de la Figure 1.5-6 sont présentés sur la Figure 1.5-7.

En écoulement homogène, le profil de vitesse est symétrique par rapport à l'axe de la conduite. Le maximum de vitesse s'écarte progressivement de l'axe de la conduite lorsque l'hétérogénéité augmente.

Lorsqu'un lit fluidisé de particules se crée, on peut supposer que celui-ci se déplace en bloc, sous la forme d'un écoulement de type « piston » glissant le long de la paroi supérieure. Dans le cas d'un lit stationnaire, une partie des particules est immobilisée à la paroi.

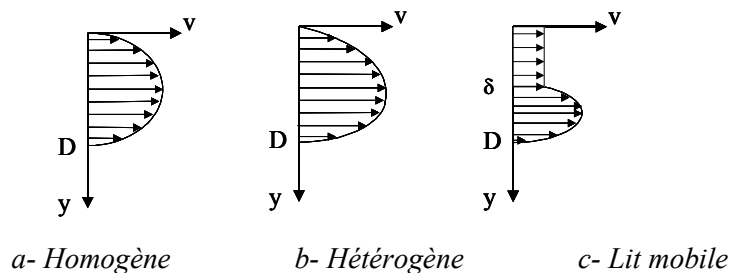


Figure 1.5-7 : Allures des profils de vitesse pour différents régimes d'écoulement

## 5. Conclusion

Ce chapitre a présenté des outils permettant de décrire et prédire les différents régimes d'écoulement susceptibles d'être rencontrés lors du transport de suspensions.

En effet, à partir de corrélations rencontrées dans la littérature, il est possible d'estimer la vitesse de glissement d'une particule solide par rapport à la phase liquide, ainsi que le coefficient de diffusion auquel elle est soumise. Ceci nous permet d'effectuer un bilan matière sur les particules solides et de calculer leur profil de concentration.

D'autre part, en fonction de cette répartition des particules, des modèles introduisant une approche à plusieurs couches, fournissent une méthode de calcul des vitesses moyennes de chaque couche.





## Les Coulis de glace et d'hydrates : des suspensions particulières

La connaissance du comportement rhéologique des coulis de glace est une question primordiale dans l'étude des procédés les mettant en œuvre. En effet, un système de réfrigération utilisant une telle technologie ne sera acceptable que si l'énergie électrique supplémentaire consommée par la pompe pour mettre le fluide en mouvement reste inférieure à toutes les économies d'énergie réalisées par ailleurs. Le coulis doit donc être facilement transportable.

Les coulis de glace sont, avant tout, des suspensions de cristaux de glace. Les résultats généraux concernant les suspensions leur sont donc applicables. Ces suspensions ont toutefois des propriétés remarquables, la première d'entre elles étant que la phase solide est moins dense que la phase liquide. De plus, la composition du mélange diphasique peut varier, dans la mesure où la glace est susceptible de fondre et de disparaître peu à peu du mélange lorsqu'elle est soumise à un écoulement. Nous n'envisagerons pas ce dernier cas dans cette étude pour laquelle nous nous placerons dans le cas d'un régime stationnaire, la fraction massique en glace étant alors fixée.

### 1. Difficultés expérimentales

Les rhéomètres classiques présentés dans le Chapitre 1.2 permettent d'obtenir directement la viscosité apparente d'un fluide, à partir de la contrainte exercée sur celui-ci. Pour les coulis de glace, ce type de mesures rhéologiques est difficile à mettre en œuvre pour plusieurs raisons (Ayel, 2003):

- La contrainte exercée sur le coulis peut provoquer un échauffement local du mélange et conduire à la fusion d'une partie des cristaux de glace. La fraction massique en glace est en conséquence modifiée ;
- L'écart entre les plaques du rhéomètre doit être suffisamment important par rapport à la taille des cristaux de glace, mais pas trop grand pour conserver une certaine précision ;
- La stratification des cristaux de glace rend les échantillons inhomogènes ;
- Des glissements entre les particules solides et les parois peuvent avoir lieu, ce qui complique encore l'exploitation des résultats.

D'après Barnes (2001), un viscosimètre adapté aux suspensions liquide/solide, et par conséquent aux coulis de glace, est le viscosimètre « vane-in-cup ». Celui-ci est composé d'une hélice en rotation à vitesse constante dans un cylindre. Le couple exercé sur l'axe de rotation est mesuré. La viscosité est alors obtenue de la même manière qu'avec un viscosimètre de Couette. L'avantage de ce type de dispositif est qu'il permet de réduire les effets de glissement des particules et la création d'une couche de liquide seul sur le mobile. La Figure 1.6-1 présente l'allure de ce type de mobile.

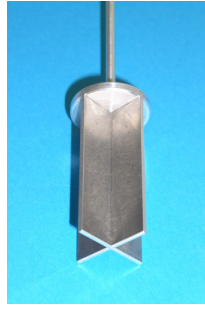


Figure 1.6-1 : Mobile « vane » pour l'étude rhéologique des suspensions

Une autre méthode, utilisée entre autres par Bel (1996), et Ben Lakhdar (1998), est une méthode indirecte, consistant à étudier le comportement d'un fluide en écoulement en conduite. La méthode consiste alors à relier la perte de charge par unité de longueur de conduite en fonction de la vitesse moyenne du fluide. L'avantage d'un tel dispositif par rapport aux dispositif *ex-situ*, est que l'on se place dans des conditions identiques à celles de l'application.

Afin de faire des mesures de précision correcte, l'écoulement doit laminaire, établi et permanent. Des adaptations sont nécessaire dans les autres cas.

## 2. Modélisation rhéologique des coulis de glace

Les différents auteurs ayant étudié les propriétés rhéologiques des coulis de glace jusqu'à présent s'accordent pour dire qu'il existe une fraction volumique en glace critique ( $\Phi_C$ ) en-dessous de laquelle le comportement du coulis est newtonien. Pour des fractions massiques en glace supérieures, le coulis a un comportement proche du type Bingham. La valeur critique  $\Phi_C$  diffère selon les auteurs et les fluides étudiés, mais reste comprise entre 6% et 15%. Ayel (2003) dresse un récapitulatif des différents travaux réalisés et des fractions massiques critiques obtenues par les différents auteurs (Tableau 1.6-1).

Les efforts de modélisation du comportement rhéologique des coulis portent actuellement sur la détermination d'un modèle valable pour toutes les valeurs de concentration en glace et prenant en considération la fraction massique de glace ( $\Phi$ ), la viscosité de la phase liquide ( $\mu_l$ ) et éventuellement d'autres paramètres.

La plupart des auteurs se sont placés dans le cas d'un écoulement homogène et plusieurs modèles ont déjà été proposés pour rendre compte à la fois du comportement newtonien du coulis pour des faibles teneurs en glace, et du comportement de type Bingham pour des teneurs en glace plus importantes (Kitanovski, 2002).

Doetsch (2001) propose, par exemple, le modèle de Casson pour décrire simultanément ces deux comportements des coulis de glace (Eq. 1.6-1).

$$\begin{cases} Si & \tau \leq \tau_C & \dot{\gamma} = 0 \\ Si & \tau > \tau_C & \tau^{1/2} = \tau_C^{1/2} + k_C \dot{\gamma}^{1/2} \end{cases} \quad \text{Eq. 1.6-1}$$

Auteurs	Année	Description du coulis de glace	Viscosimètre utilisé	Résultats
Bel et Lallemand	1996	$x_g < 33\%$ $d < 400 \mu\text{m}$	"Bob-and-cup"	Fluide newtonien si $x_g < 12\%$ ( $\mu_0 = 28\text{mPa.s}$ pour $x_g = 12\%$ )
Ben Lakhdar et Lallemand	1998	$x_g < 28\%$ $d < 400 \mu\text{m}$	Rhéomètre d'Ostwald (conduite horizontale : $L = 2,15 \text{ m}$ $D = 14,7 \text{ mm}$ )	Fluide newtonien si $x_g < 6\%$ Non-newtonien si $x_g \geq 6\%$ Si $x_g \geq 13\%$ : comportement pseudoplastique.
Christensen et Kauffeld	1997	$x_g < 35\%$ $d < 100 \mu\text{m}$	Rhéomètre d'Ostwald	Fluide newtonien si $x_g < 15\%$ si $x_g \geq 15\%$ : Fluide de Bingham ou pseudoplastique $\mu_0 > \mu_{\text{eau}}$
Jensen <i>et al.</i>	2000	$x_g < 30\%$ $d < 200 \mu\text{m}$	Conduites horizontales $12,8 < D < 20,7 \text{ mm}$ $L = 2 \times 12 \text{ m}$	Fluide newtonien si $x_g < 15\%$ Non-newtonien si $x_g \geq 15\%$
Doetsch	2001	$x_g < 45\%$	Rhéomètre d'Ostwald (conduite horizontale : $D = 10\text{-}22\text{-}38 \text{ mm}$ )	Fluide newtonien si $x_g < 10\%$ Modèle de Casson pour $x_g \geq 20\%$
Royon	1998	Coulis stabilisé $x_g < 45\%$ $d < 300 \mu\text{m}$	« Bob in cup » avec un large entrefer et des rainures verticales	Fluide newtonien dont la viscosité dépend de la température

Tableau 1.6-1 : Comportement rhéologique des coulis de glace (d'après Ayel, 2003)

Ben Lakhdar (1998), quant à lui, estime que les coulis de fraction massique en glace supérieure à 6% ont un comportement rhéologique pouvant être modélisé par une loi de type loi de puissance d'Ostwald, pour des vitesses de cisaillement comprises entre 20 et 310  $\text{s}^{-1}$ . L'indice d'écoulement  $n$  varie alors avec la teneur en glace, le comportement du coulis s'écartant de celui d'un fluide newtonien lorsque  $\Phi$  augmente. La Figure 1.6-2 présente les résultats obtenus par Ben Lakhdar (1998).

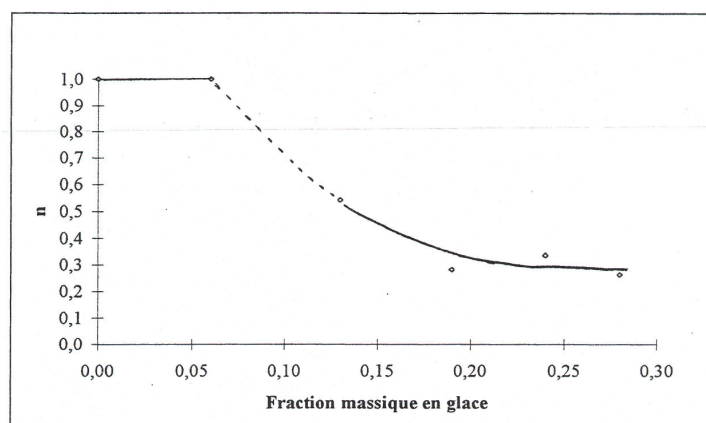


Figure 1.6-2 : Evolution de l'indice d'écoulement du coulis de glace en fonction de la fraction massique en glace (Ben Lakhdar, 1998)

Kitanovski *et al.* (2002) tentent, quant à eux, de proposer un modèle valable pour les régimes d'écoulement hétérogènes à partir des modèles à deux et trois couches proposés par Doron *et al.* (1987, 1993, 1996, 1997). Ils cherchent ainsi à prendre en compte l'agglomération des particules de glace sur le haut de la conduite, jusqu'à ce que la transition entre le régime hétérogène et le régime de lit fluidisé ou de lit stationnaire se produise. Au-delà de cette transition, les cristaux de glace atteignent une compacité proche de la compacité maximale et peuvent boucher la conduite, partiellement ou totalement. La viscosité tend alors vers des valeurs infinies et le modèle proposé n'est plus valable.

### 3. Phénomène de stratification

La stratification est un phénomène souvent observé avec les coulis de glace, dans la mesure où il peut exister des écarts de masse volumique relativement importants entre les phases solides et liquide.

Snoek (1993) définit, en fonction de la vitesse d'écoulement et de la fraction massique en glace, un domaine où les risques de bouchage de conduite sont très importants, et un domaine d'utilisation des coulis de glace en toute sécurité. Ces domaines sont représentés sur la Figure 1.6-3. Les meilleures conditions pour le transport des coulis de glace sont obtenues avec des vitesses d'entraînement d'autant plus importantes que la teneur en glace est importante. Les domaines de forte concentration en glace sont toutefois à éviter, puisque les risques de bouchage des conduites sont également plus importants.

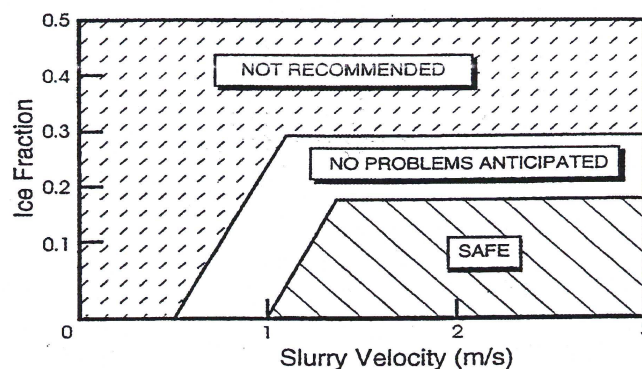


Figure 1.6-3 : Domaines d'utilisation des coulis de glace (Snoek, 1993)

## 4. Comportement des coulis d'hydrates de TBAB

### 4.1. Pertes de charge

Nous ne disposons que d'une seule source pour l'étude de la rhéologie des coulis d'hydrates de TBAB. Il s'agit des travaux de Hayashi *et al.* (2000), qui ont réalisé des mesures de débit et de pertes de charge sur deux conduites de diamètres différents (27,6 mm et 52,9 mm). Ce travail leur a permis de décrire le comportement de ces coulis selon une loi rhéologique de type « loi puissance » (les rhéogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 1.6-4). Cette figure est difficilement exploitable. Les auteurs indiquent avoir déterminé des valeurs de consistance ou d'indice d'écoulement, mais les résultats ne sont pas publiés.

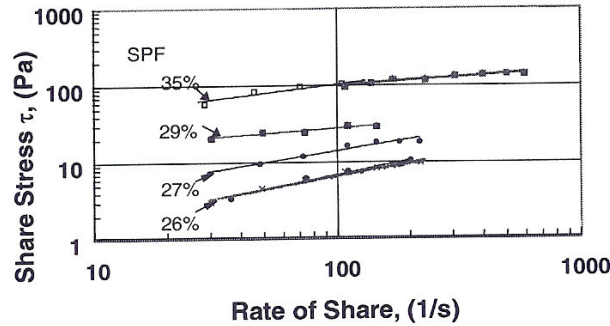


Figure 1.6-4 : Rhéogramme de coulis d'hydrates de TBAB (Hayashi *et al.* (2000))

#### 4.2. Puissance de pompage

Hayashi *et al.* (2000) présentent également les résultats d'une étude dont les détails ne sont, là encore, pas donnés. La Figure 1.6-5 présente ainsi la consommation énergétique liée au pompage du coulis en fonction de la teneur en particules normalisée par celle qui serait obtenue avec un système utilisant de l'eau réfrigérée, pour le transfert d'une même puissance frigorifique (respectivement 115 kW et 172 kW). Cette étude montre qu'une concentration volumique optimale de 25% permet de réduire au maximum l'énergie consommée par la pompe, et que, au-delà de 30%, la consommation augmente rapidement.

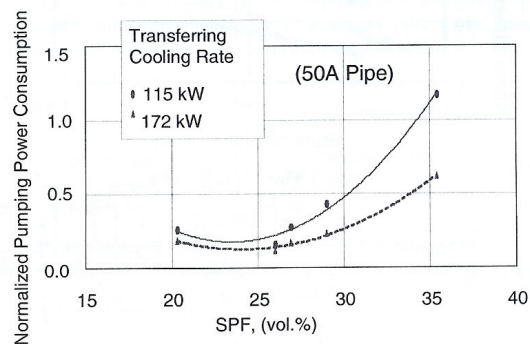


Figure 1.6-5 : Dépense énergétique liée au pompage en fonction de la teneur en hydrates de TBAB

#### 4.3. Phénomènes de stratification

Comme ce phénomène est fréquemment rencontré lors du transport de suspensions liquide/solide, Ogoshi *et al.* (2004) se sont interrogés sur l'existence d'hétérogénéités lors du transport des coulis d'hydrates de TBAB. Afin d'apporter une réponse à cette question, leur approche expérimentale a consisté en la réalisation de mesures de capacités thermiques sur les deux branches issues d'un diviseur de débit. L'identité des résultats obtenus pour chaque branche leur permet de conclure à une bonne homogénéité des coulis d'hydrates de TBAB lors de leur écoulement en conduite, et à la possibilité d'utiliser ce type de coulis dans des boucles comportant des points de raccordement.

#### 4.4. Etude globale de rentabilité de l'installation

Ogoshi *et al.* présentent, de plus, une étude comparative, en terme de consommation énergétique, de procédés fonctionnant soit avec de l'eau réfrigérée, soit avec un coulis d'hydrates de TBAB. Cette estimation est réalisée pour un bâtiment de 15 000 m<sup>2</sup> comportant des bureaux. L'économie réalisée grâce à l'utilisation des coulis d'hydrates de TBAB est estimée à hauteur de 283 MWh/an, ce qui représente une économie de 35%. Ceci signifie que les coulis d'hydrates de TBAB sont un moyen de réduire significativement les consommations énergétiques liées à la climatisation des bâtiments.

En conclusion, on peut dire que les résultats apportés par l'équipe de JFE Engineering sont prometteurs mais qu'ils ne sont pas suffisamment précis ou consistants, sans doute en raison d'une volonté de secret.

## PARTIE 2 : MATERIELS ET METHODES

Chapitre 2.1 : Fluides étudiés_____	<b>59</b>
1- HYCOOL.....	59
2- Bromure de TetraButylAmmonium (TBAB).....	61
Chapitre 2.2 : Cristallisation en coulis de glace et d'hydrates_____	<b>71</b>
1- Cristallisation de HYCOOL <sup>TM</sup> .....	71
2- Cristallisation des solutions aqueuses de TBAB.....	74
3- Propriétés énergétiques.....	84
Chapitre 2.3 : Dispositifs expérimentaux de caractérisation des coulis_____	<b>87</b>
1- Principe du dispositif expérimental.....	87
2- Génération de coulis.....	88
3- Caractérisation du coulis : une méthode indirecte.....	89
4- Acquisition de données.....	92
5- Dispositif expérimental avec conduites verticales.....	93
Chapitre 2.4 : Protocole expérimental_____	<b>94</b>
1- Etapes du protocole expérimental.....	95
2- Evolution des différentes grandeurs mesurées au cours d'un essai.....	96
Chapitre 2.5 : Méthode d'exploitation des données expérimentales_____	<b>99</b>
1- Mise en équation.....	99
2- Tracé de rhéogrammes.....	102
3- Calcul de pertes de charge.....	104
4- Conclusion.....	105





## Fluides Étudiés

Ce chapitre a pour objectif de présenter les propriétés chimiques et physiques des fluides utilisés pour générer des coulis de glace ou d'hydrates.

En ce qui concerne les coulis de glace, le fluide retenu pour le projet européen ICE-COOL est un fluide commercial déjà utilisé dans le domaine de la réfrigération : HYCOOL™. Un certain nombre de ses propriétés physiques sont alors connues et disponibles.

En ce qui concerne les solutions aqueuses de TBAB, qui permettent de générer les coulis d'hydrates, les données disponibles sont beaucoup moins nombreuses. Nous présentons alors ici les résultats de quelques campagnes de mesures visant à contribuer à la connaissance de ces solutions.

### 1. Hycool™

HYCOOL™ est un fluide réfrigérant commercialisé par HydroCool, division « réfrigérants » de la société Norvégienne NORSK HYDRO. Il est actuellement utilisé dans les boucles secondaires de réfrigération en tant que frigoporteur monophasique. Sa composition est ajustée en fonction de l'application considérée car sa température de cristallisation doit toujours être inférieure à la température minimale d'utilisation. En conséquence, HydroCool commercialise différentes solutions en fonction de la température de cristallisation souhaitée.

#### 1.1. Propriétés physiques connues de la solution commerciale

Nous avons travaillé avec HYCOOL-25, dont la température de cristallisation est de  $-25^{\circ}\text{C}$ . Les propriétés de ce fluide sont détaillées dans le Tableau 2.1-1.

Formule chimique	KCHO <sub>2</sub>
Composition	Formate de Potassium ~ 33% masse
	Eau dé-ionisée
	Additif anti-corrosion
Formule semi-développée	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{K} - \text{C} - \text{OH}  \end{array}  $
Apparence	Fluide translucide, incolore
Température d'ébullition :	105-115°C à pression atmosphérique
pH	10,6-11,4
Conductivité électrique :	210-240 mS/cm à 20°C
Sécurité :	Non-toxique

Tableau 2.1-1: Données fournies par HydroCool

Il s'agit ainsi d'une solution de Formiate de Potassium comportant également des additifs anti-corrosion.

Les masses volumiques, capacités thermiques, viscosités dynamiques et cinématiques de HYCOOL-25 en fonction de sa température ont été déterminées par Melinder (1997). Le Tableau 2.1-2 récapitule ces données.

Température [°C]	Masse volumique [kg.m <sup>-3</sup> ]	Capacité calorifique [kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Conductivité thermique [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Viscosité dynamique [mPa.s]	Viscosité cinématique [10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
20	1213	2,939	0,550	1,85	1,53
10	1217	2,916	0,530	2,29	1,89
0	1222	2,893	0,511	2,93	2,40
-10	1226	2,870	0,491	3,88	3,16
-20	1231	2,847	0,472	5,32	4,32
-25	1233	2,835	0,463	6,34	5,14

Tableau 2.1-2: Propriétés physiques de HYCOOL-25 (Melinder, 1997)

### 1.2. Indice de Réfraction

L'indice de réfraction est un bon outil pour contrôler la composition d'une solution. Nous l'avons ainsi mesuré pour des mélanges {HYCOOL-25 + eau distillée} de différentes concentrations en eau. Les résultats sont représentés sur la Figure 2.1-1.

Les mesures d'indice de réfraction ont été réalisées à la température ambiante de 22°C, à l'aide d'un réfractomètre de chez CARL ZEISS.

Le point correspondant à une fraction massique en eau égale à 0 représente l'indice de réfraction d'une solution de HYCOOL-25 à la température ambiante (22°C).

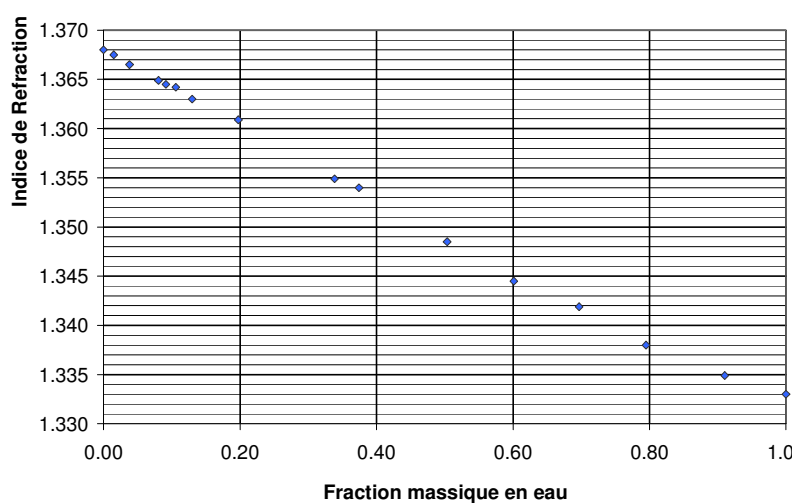


Figure 2.1-1 : Indice de réfraction d'un mélange d'HYCOOL-25 et d'eau distillée.

## 2. Bromure de Tetra-ButylAmmonium (TBAB)

Pour notre application de climatisation, nous avons retenu le TBAB parmi différents composés susceptibles de former des hydrates. Ce choix a été guidé par les propriétés thermodynamiques des hydrates de TBAB d'une part (domaine d'existence à pression atmosphérique et température comprise entre 0 et 12°C), mais aussi par ses effets sur l'environnement moindres par rapport aux autres candidats, et enfin, par des raisons de sécurité. L'annexe 1 présente les résultats de l'étude prospective des différents candidats envisageables.

Ce composé est classiquement utilisé en tant que catalyseur dans les procédés de synthèse organique et, par conséquent, en très petites quantités. Ces propriétés physiques n'ont par conséquent pas fait l'objet d'études approfondies.

Les propriétés du TBAB sous forme solide ainsi que les propriétés des solutions aqueuses de TBAB, sont décrites ci-après.

### 2.1. Propriétés physiques du TBAB solide

Le TBAB utilisé lors des essais expérimentaux est fourni par Lancaster Synthesis. Il est conditionné sous la forme de flacons de 500 g de cristaux blancs, solubles dans l'eau. La pureté de ce produit est supérieure à 98%. La Figure 2.1-2 présente l'allure des cristaux de TBAB et d'une solution aqueuse de TBAB.



*Figure 2.1-2 : Allure des cristaux de TBAB et d'une solution de TBAB*

Les propriétés chimiques et physiques de ce composé sont décrites dans le Tableau 2.1-3. Les données sont celles disponibles par l'intermédiaire des fiches sécurité des produits (MSDS).

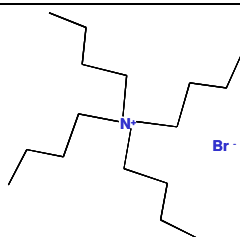


Description de la molécule	Formule brute :	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NBr
	Formule semi-développée :	
	Groupe :	Ammonium quaternaire
Description macroscopique	TBAB Solide :	Cristaux blancs
	TBAB en solution aqueuse :	Solution translucide légèrement jaune
Sécurité :		Substance nocive R20/21/22
		Irritant pour la peau R36/37/38
		Hygroscopique
Propriétés physiques	Masse molaire :	322,37 g.mol <sup>-1</sup>
	Solubilité dans l'eau :	60% à 20 °C
	Point de fusion du solide :	102-104 °C

Tableau 2.1-3: Propriétés du TBAB

En ce qui concerne la toxicité de ce produit, des tests ont été réalisés sur des rats et des poissons. Les résultats de ces tests sont donnés dans le Tableau 2.1-4.

Acute toxicity	LD <sub>50</sub> : Oral toxicity on rats	Males : 1414 mg/kg
		Females : 1542 mg/kg
Fish toxicity	LC <sub>50</sub> : Oryziatidae for 96 hrs	3340 mg/kg

Tableau 2.1-4: Résultats de tests de toxicité réalisés avec du TBAB solide (Obata, 2003)

## 2.2. Propriétés physiques des solutions aqueuses de TBAB

Très peu d'informations sont disponibles dans la littérature concernant les solutions aqueuses de TBAB. Nous avons donc été amenés à déterminer au laboratoire : indice de réfraction, pH, conductivité électrique, masse volumique et viscosité des solutions aqueuses de TBAB.

Dans ce qui suit, les résultats expérimentaux sont présentés en fonction de la fraction massique en TBAB, notée  $x_{TBAB}$ , et définie par :

$$x_{TBAB} = \frac{\text{masse de TBAB en solution}}{\text{masse totale de la solution}}$$

### 2.2.1 Indice de réfraction

Les mesures d'indice de réfraction ont été réalisées à température ambiante, de l'ordre de 22°C, avec un réfractomètre CARL ZEISS. La mesure de cet indice nous donne un moyen de connaître la concentration d'une solution de TBAB à tout moment et de vérifier, entre autres, la bonne conservation des solutions au cours du temps.

La dépendance de l'indice de réfraction avec la fraction massique en TBAB est quasiment linéaire (Figure 2.1-3). La relation empirique obtenue est alors la suivante :

$$IR(x_{TBAB}) = 1,333 + 0.178 \ x_{TBAB} \quad \text{Eq. 2.1-1}$$

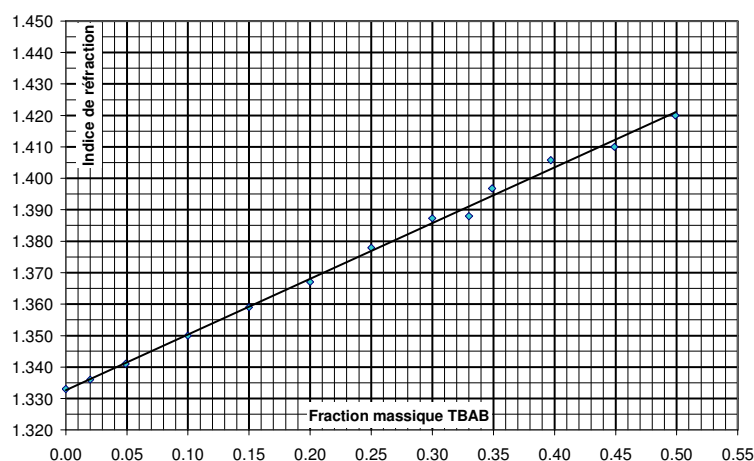


Figure 2.1-3 : Indice de réfraction d'une solution de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB

### 2.2.2 pH

Le pH joue un rôle important dans les précautions d'utilisation d'un procédé au niveau industriel. On a donc cherché à déterminer celui des solutions de TBAB.

La sonde de pH utilisée est une sonde de chez BioBlock Scientific, de précision  $\pm 0,1$  unité de pH. L'étalonnage a été réalisé avant la série de mesures, avec des solutions étalons de pH = 7 et pH = 4. Chaque mesure est réalisée à une température de 22°C, après un temps d'acquisition de deux minutes environ, délai nécessaire à la stabilisation de la mesure.

Les valeurs de pH obtenues, pour différentes concentration en TBAB, sont représentées sur la Figure 2.1-4. Le doublage d'une partie des mesures montre que la reproductibilité est assez bonne.

Il est difficile de dégager des tendances d'évolution du pH des solutions de TBAB en fonction de leur concentration. Pour des valeurs de concentration massique en TBAB comprises entre 0 et 80%, le pH est compris entre 5,9 et 7,7.

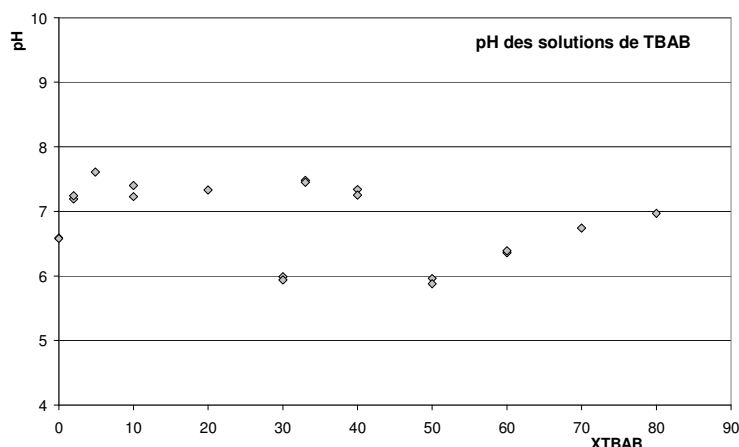


Figure 2.1-4 : pH d'une solution de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB

### 2.2.3 Conductivité électrique

La conductivité électrique de différentes solutions de TBAB a été mesurée à l'aide d'une sonde Fischer BioBlock Scientific, dont le domaine de validité est [0,01mS/cm...200mS/cm] et la précision 0,6%. La Figure 2.1-5 présente l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction massique en TBAB de la solution.

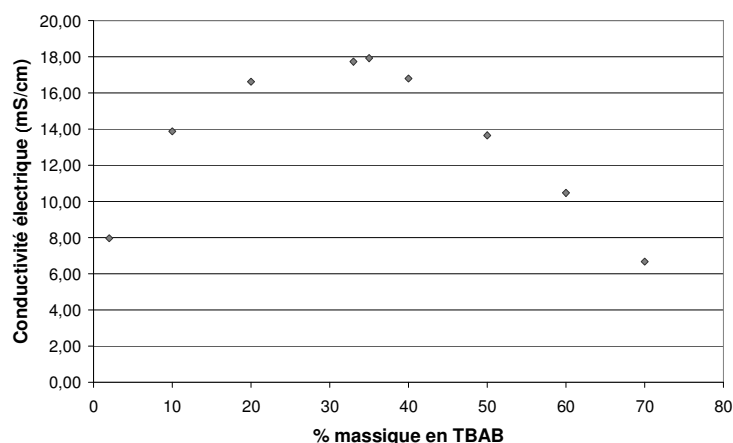


Figure 2.1-5 : Conductivité électrique d'une solution de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB

On constate que la conductivité est nettement inférieure à celle de Hycool™. Elle présente un maximum pour une fraction massique en TBAB de l'ordre de 0,35. Ce phénomène peut être lié aux effets de fortes concentrations qui réduisent la mobilité des ions au sein de la solution.

### 2.2.4 Masse volumique

La détermination des masses volumiques des solutions de TBAB, a été effectuée par pycnométrie. Le principe de cette méthode consiste à peser un volume de fluide, mesuré avec précision, de température et concentration connues.

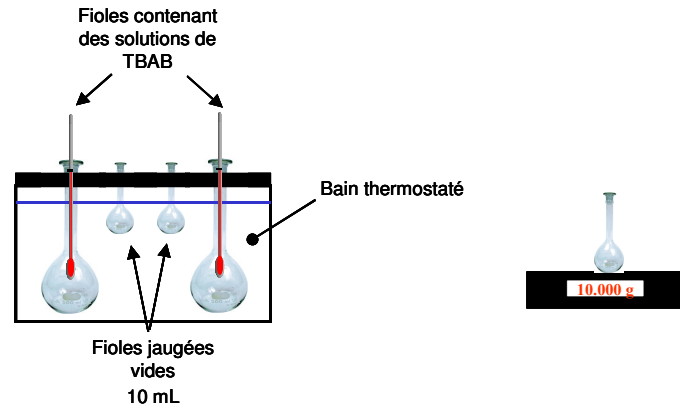


Figure 2.1-6 : Principe de la mesure de la masse volumique de solutions de TBAB

Dans notre cas, les fioles contenant les solutions de TBAB sont placées dans un bain thermostaté. Une fois l'équilibre thermique atteint, on prélève exactement 10 ml de ces solutions à l'aide de fioles jaugées. La masse des échantillons prélevés est alors mesurée à l'aide d'une balance électronique ( $\pm 0.001$  g). Le protocole expérimental est schématisé sur la Figure 2.1-6.

La Figure 2.1-7 présente l'évolution de la masse volumique d'une solution aqueuse de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB, pour une température de 24°C. Sur cette figure sont également reportées les valeurs de masses volumiques publiées par JFE Engineering (Obata *et al.*, 2003). On constate une assez bonne concordance des résultats.

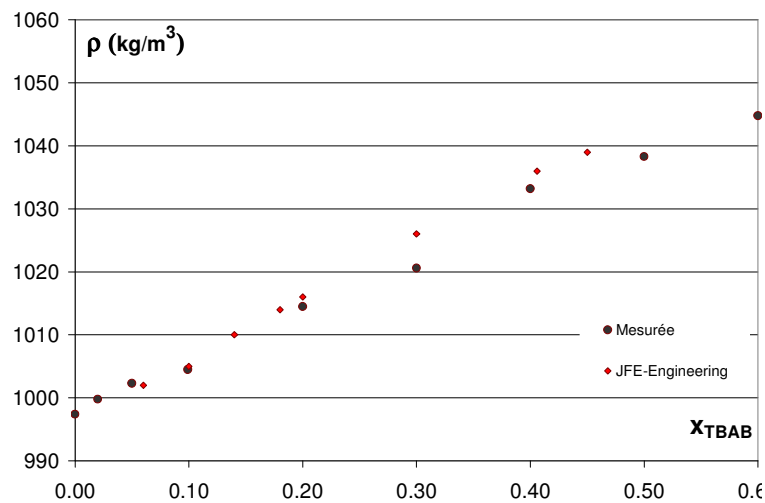


Figure 2.1-7 : Evolution de la masse volumique d'une solution de TBAB avec sa fraction massique en TBAB, à température ambiante

La masse volumique de la solution varie linéairement avec sa concentration. Si l'on considère que la masse volumique du mélange peut s'exprimer en fonction des masses volumiques correspondant aux conditions limites  $x = 0$  et  $x = 1$ , on cherche une extrapolation sous la forme d'une masse volumique de mélange classique :

$$\rho_{mel}(x_{TBAB}) = \frac{\rho_0 \rho_1}{(1 - x_{TBAB}) \rho_1 + x_{TBAB} \rho_0} \quad \text{Eq. 2.1-2}$$



où  $\rho_0$  est la masse volumique de l'eau ( $\rho_0 = 997,4 \text{ kg/m}^3$  à  $24^\circ\text{C}$ ),  $\rho_1$  la masse volumique hypothétique d'une solution liquide contenant du TBAB pur (en réalité, le TBAB est sous forme solide) ( $\rho_1 = 1082 \text{ kg/m}^3$  est une valeur qui donne de bons résultats à  $24^\circ\text{C}$ ).

Ce même protocole a été répété pour différentes températures. La Figure 2.1-8 présente alors, en fonction de la température, les valeurs des masses volumiques pour différentes concentrations de la solution en TBAB. Ces valeurs sont également reportées dans le Tableau 2.1-5.

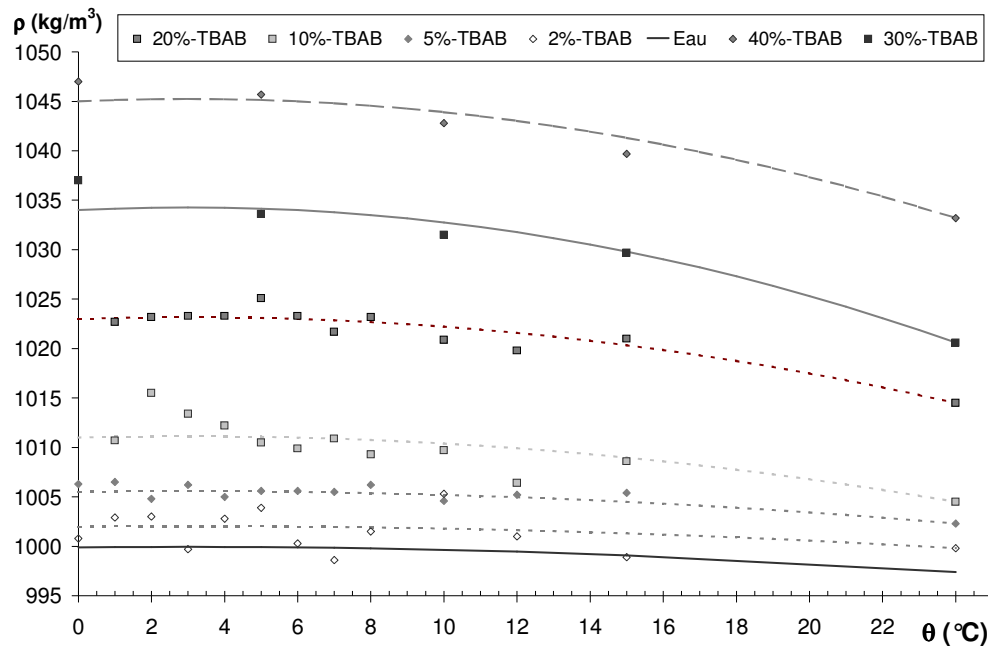


Figure 2.1-8 : Masses volumiques de solutions de TBAB en fonction de leur fraction massique en TBAB et de leur température

La zone grisée du Tableau 2.1-5 correspond à une zone instable (Oyama, Shimada, 2005) d'un point de vue thermodynamique puisqu'il s'agit du domaine d'existence des hydrates de TBAB. Cependant, l'existence du phénomène de surfusion permet quand même de réaliser des mesures de masses volumiques de solution liquide dans ce domaine métastable.

$x_{\text{TBAB}} \backslash \theta$	24,0	15,0	12,0	10,0	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0	0,0
0,40	1033,2	1039,7		1042,8				1045,7					1047
0,30	1020,6	1029,7		1031,5				1033,6					1037
0,20	1014,5	1021	1019,8	1020,9	1023,2	1021,7	1023,3	1025,1	1023,3	1023,3	1023,2	1022,7	
0,10	1004,5	1008,6	1006,4	1009,7	1009,3	1010,9	1009,9	1010,5	1012,2	1013,4	1015,5	1010,7	
0,05	1002,3	1005,4	1005,2	1004,6	1006,2	1005,5	1005,6	1005,6	1005	1006,2	1004,8	1006,5	1006,3
0,02	999,8	998,9	1001	1005,3	1001,5	998,6	1000,3	1003,9	1002,8	999,7	1003	1002,9	1000,8
0,00	997,4	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9

Tableau 2.1-5: Valeurs de masses volumiques obtenues en fonction de la concentration et de la température de la solution de TBAB ( $\text{kg/m}^3$ )

De manière générale, la masse volumique des solutions de TBAB varie assez peu avec la température dans le domaine de température qui concerne notre application  $[0-10^\circ\text{C}]$ . Si l'on cherche à calculer de manière plus systématique ces valeurs, on peut proposer une méthode se basant sur la connaissance des valeurs précises de la masse volumique pour deux température différentes et sur l'hypothèse que la masse volumique de ces solutions, comme celle de l'eau,

admet un maximum pour  $\theta=3^{\circ}\text{C}$ . En effet, la masse volumique de l'eau s'exprime en fonction de la température (exprimée en  $^{\circ}\text{C}$ ) sous la forme :

$$\rho_0 = 999,9 + 0,0315\theta - 0,0057\theta^2 \quad \text{Eq. 2.1-3}$$

On peut alors exprimer la masse volumique de chaque solution aqueuse de TBAB sous la forme :

$$\rho(\theta) = A + B\theta + C\theta^2$$

$$\text{Avec: } A = \rho(0)$$

$$B = -6 \frac{\rho(0) - \rho(\theta_2)}{6\theta_2 - \theta_2^2} \quad \text{Eq. 2.1-4}$$

$$C = \frac{\rho(0) - \rho(\theta_2)}{6\theta_2 - \theta_2^2}$$

Le Tableau 2.1-6 récapitule les valeurs calculées de ces différents coefficients, pour chacune des concentrations considérées, ainsi que l'écart maximal entre les valeurs mesurées et calculées de la masse volumique.

$X_{\text{TBAB}}$	A	B	C	Ecart
<b>0,40</b>	1045,0	0,1639	-0,0273	< <b>0.2%</b>
<b>0,30</b>	1034,0	0,1861	-0,0310	< <b>0.3%</b>
<b>0,20</b>	1023,0	0,1181	-0,0197	< <b>0.2%</b>
<b>0,10</b>	1011,0	0,0903	-0,0150	< <b>0.4%</b>
<b>0,05</b>	1005,5	0,0444	-0,0074	< <b>0.1%</b>
<b>0,02</b>	1002,0	0,0306	-0,0051	< <b>0.2%</b>
<b>0,00</b>	999,9	0,0315	-0,0057	

Tableau 2.1-6 : Valeurs des coefficients d'extrapolation

Les courbes calculées, également présentées sur la Figure 2.1-8 concordent avec les mesures expérimentales, l'erreur relative reste toujours inférieure à 0,4%.

### 2.2.5 Viscosité dynamique

La connaissance de la viscosité des solutions de TBAB est indispensable pour l'application qui nous intéresse. En effet, l'objectif est d'utiliser ces solutions en tant que fluides porteurs des cristaux d'hydrates.

La méthode utilisée pour la détermination de cette viscosité est une méthode indirecte par mesure de perte de charge et de débit.

La perte de charge linéaire en conduite cylindrique horizontale s'exprime de manière générale selon l'Eq. 2.1-5.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{D} \rho \bar{U}^2 \quad \text{Eq. 2.1-5}$$

En régime laminaire, le coefficient de perte de charge  $\lambda$  peut être calculé de manière exacte à partir de l'équation Eq. 2.1-6. En régime turbulent, il existe des lois empiriques, telles que la relation de Blasius (Eq. 2.1-7) qui permettent d'estimer  $\lambda$ .

$$\lambda = \frac{64}{Re} = \frac{64\mu_l}{\rho_l UD} \quad \text{Eq. 2.1-6}$$

$$\lambda = 0,316 Re^{-1/4} \quad \text{Eq. 2.1-7}$$

L'évolution de la perte de charge linéaire en fonction du nombre de Reynolds présente alors une rupture de pente au moment de la transition de régime laminaire/turbulent. Le nombre de Reynolds auquel se produit cette transition est noté  $Re_c$ .

Ainsi, pour  $Re < Re_c$ , en écoulement laminaire, la viscosité dynamique du liquide est donnée par la formule de Hagen-Poiseuille :

$$\mu_l = \frac{D^2 \Delta P}{32LU} \quad \text{Eq. 2.1-8}$$

La Figure 2.1-9 représente l'évolution de la perte de charge linéaire en fonction du nombre de Reynolds. Aux données expérimentales (points) sont superposées les pertes de charge calculées à l'aide de l'équation Eq. 2.1-5. Le nombre de Reynolds est alors calculé à partir de la viscosité dynamique du liquide a été déterminée grâce à l'Eq. 2.1-8 dans le domaine d'écoulement laminaire. On vérifie bien que les valeurs mesurées et calculées se superposent dans le domaine de régime d'écoulement laminaire.

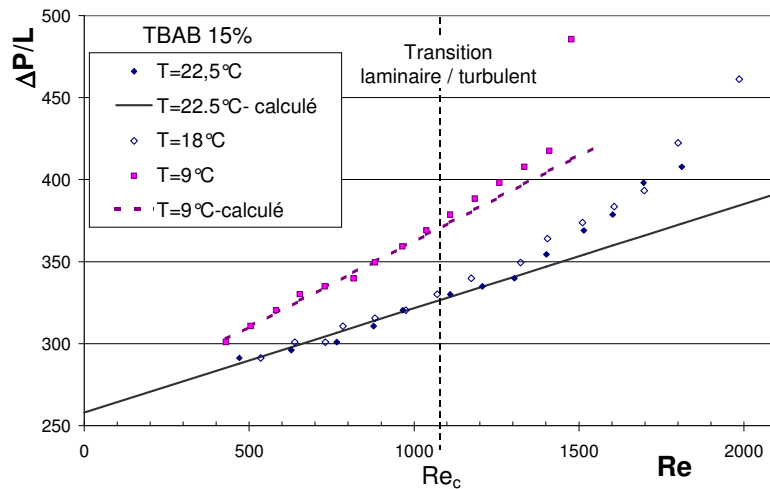


Figure 2.1-9 : Comparaison des pertes de charge mesurées et calculées pour une solution liquide de TBAB ( $x_0 = 0,15$ )

La viscosité cinématique est alors le rapport de la viscosité dynamique et de la masse volumique du fluide. Elle est alors calculée à partir des mesures réalisées pour ces deux grandeurs selon :

$$\nu_l(x_{TBAB}) = \frac{\mu_l(x_{TBAB})}{\rho_l(x_{TBAB})} \quad \text{Eq. 2.1-9}$$

Les résultats obtenus pour différentes concentrations et températures sont reportés dans le Tableau 2.1-6, et représentés sur les Figure 2.1-10 et Figure 2.1-11.

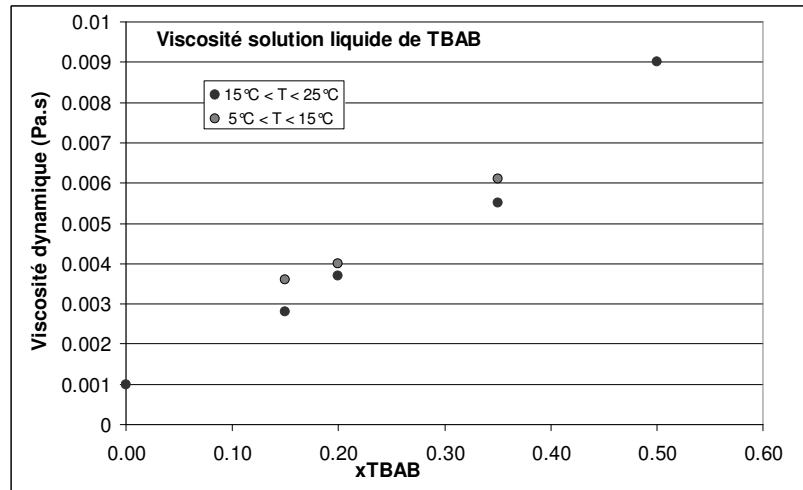


Figure 2.1-10 : Viscosité dynamique d'une solution de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB

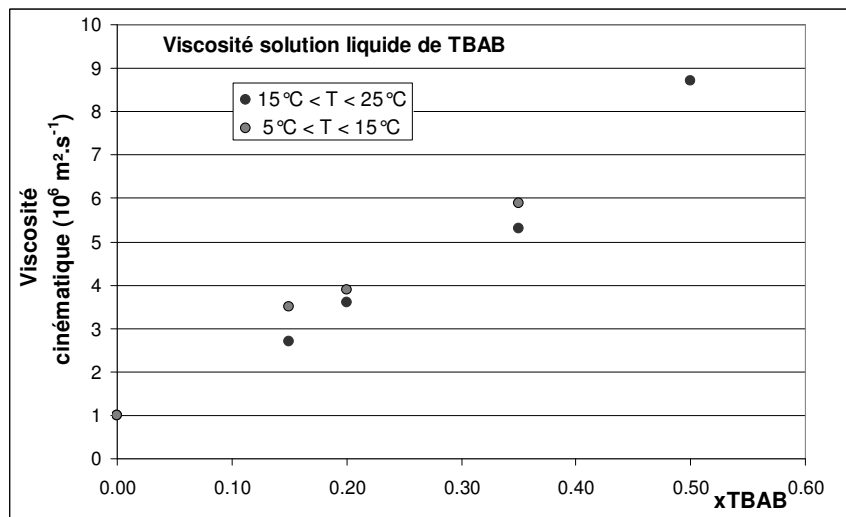


Figure 2.1-11 : Viscosité cinématique d'une solution de TBAB en fonction de sa concentration

$x_{TBAB}$	Température [°C]	Masse volumique [kg.m <sup>-3</sup> ]	Viscosité dynamique [Pa.s]	Viscosité cinématique [10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
<b>0,15</b>	22	1011	0,0028	2,8
	18	1013	0,0028	2,8
	9	1017	0,0036	3,5
<b>0,20</b>	16	1020	0,0040	3,9
	15	1020	0,0040	3,9
	11	1022	0,0040	3,9
	9	1022	0,0040	3,9
<b>0,35</b>	18	1033	0,0055	5,3
	13	1037	0,0051	5,9
<b>0,50</b>	24	1038	0,0090	8,7

Tableau 2.1-6 : Viscosités dynamiques et cinématiques des solutions de TBAB

## Cristallisation en coulis de glace et d'hydrates

En dessous d'une certaine température, les fluides présentés dans le chapitre précédent, HYCOOL-25 et les solutions de TBAB, cristallisent pour former de la glace ou des hydrates de TBAB.

La température de cristallisation théorique d'un mélange est définie comme la température à partir de laquelle, en l'absence de sous-refroidissement, commencent à apparaître les premiers cristaux solides. Cette température de cristallisation dépend de la concentration de la solution utilisée.

Nous présentons dans ce chapitre les conditions de cristallisation des solutions HYCOOL et des solutions aqueuses de TBAB, puis une description des hydrates de TBAB formés.

### 1. Cristallisation de Hycool™

La température de cristallisation de la glace, dans une solution aqueuse de Formate de Potassium, dépend de la concentration de cette solution.

#### 1.1. Conditions de Cristallisation

Les conditions de cristallisation des solutions de Formiate de Potassium ont été données par Melinder (1997). Le diagramme d'équilibre correspondant est représenté sur la Figure 2.2-1.

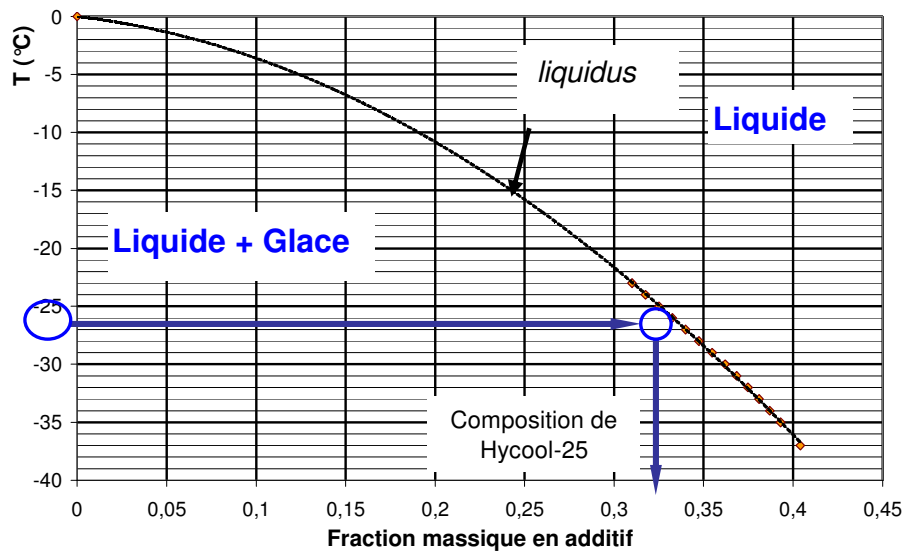


Figure 2.2-1 : Diagramme d'équilibre d'une solution aqueuse de Formiate de Potassium.

La courbe de *liquidus* permet de délimiter les domaines de stabilité de la phase liquide seule et du coulis. Elle fournit la valeur de la concentration en additif de la phase liquide en fonction de la température du coulis si celui-ci est à l'équilibre thermodynamique.

Hycool-25 est une solution de formiate de potassium dont la température de cristallisation commençante est de  $-25^{\circ}\text{C}$ . Sa composition est alors fournie par le diagramme d'équilibre précédent (Figure 2.2-1).

La Figure 2.2-2 présente l'évolution de la température au cours du refroidissement d'une solution de Hycool-25. Dans un premier temps, la solution liquide se refroidit, jusqu'à atteindre la température de  $-25^{\circ}\text{C}$ . A cette température, qui est la température de cristallisation, les premiers cristaux de glace apparaissent. Le refroidissement de la solution est alors ralenti, la cristallisation étant exothermique.

Le coulis s'enrichit ensuite progressivement en glace au fur et à mesure que sa température diminue.

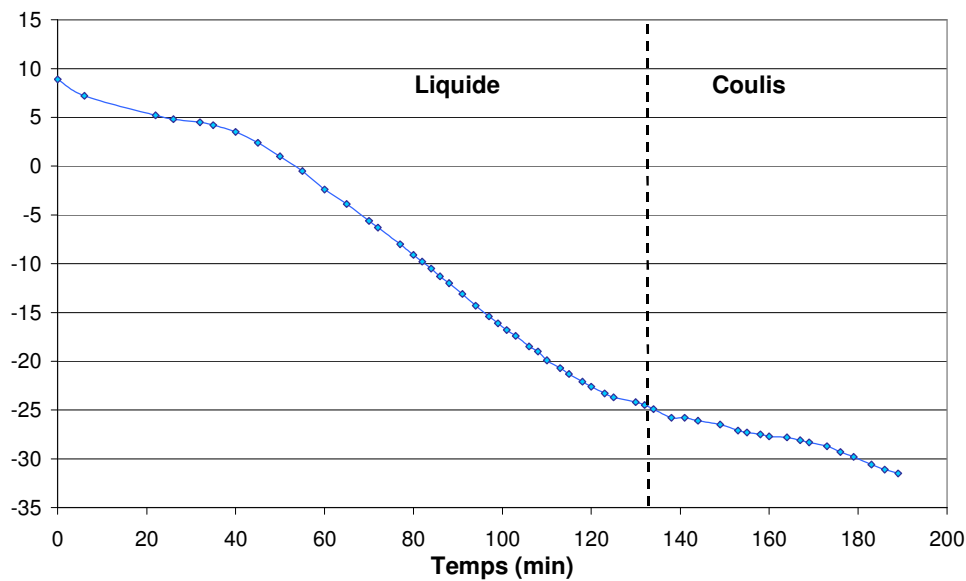


Figure 2.2-2 : Evolution de la température au cours de la cristallisation de Hycool-25

### 1.2. Fraction massique en glace

A partir du diagramme d'équilibre, on peut calculer la fraction massique en glace d'un coulis de HYCOOL en connaissant la température du mélange et la concentration de la solution initiale. Pour ce faire, il faut passer par un bilan de matière sur la quantité d'eau totale contenue dans les phases liquide et solide. En effet, au fur et à mesure que la glace cristallise, la solution se concentre en additif puisque seule l'eau est transférée vers la phase solide.

On obtient alors la loi des moments (Eq. 2.2- 1), qui permet d'exprimer la fraction massique en glace ( $x_g$ ) en fonction de la fraction massique en additif des phases liquide ( $x_l$ ), d'une part et de la phase solide ( $x_s$ ) d'autre part. Puisque la phase solide est composée d'eau uniquement,  $x_s=0$ .

$$x_g = \frac{x_l - x_0}{x_0 - x_s} = \frac{x_l - x_0}{x_0} \quad \text{Eq. 2.2- 1}$$

La fraction volumique en glace est ainsi déduite de la fraction massique en glace s'il on connaît les masses volumiques respectives des phases liquide et solide (Eq. 2.2- 2).

$$\bar{\Phi} = \left( \frac{\rho_g}{\rho_l} \left( \frac{1-x_g}{x_g} \right) + 1 \right)^{-1} \quad \text{Eq. 2.2- 2}$$

La Figure 2.2-3 présente l'évolution des fractions massique et volumique en glace d'un coulis de glace obtenu à partir de Hycool-25 en fonction de sa température (Melinder, 2003).

A partir des observations réalisées sur les installations fonctionnant avec des coulis de glace dans le domaine de la réfrigération, on considère qu'il faut produire un coulis de fraction volumique en glace de l'ordre 20%. D'après cette Figure 2.2-3, on constate que l'on peut fournir un coulis de glace avec une telle concentration si l'on se place à une température proche de  $-35^{\circ}\text{C}$ . Cette température de fonctionnement est adaptée à l'application de congélation qui a pour objectif de maintenir des produits alimentaires à des températures voisines de  $-18^{\circ}\text{C}$ . Ceci justifie alors le fait que l'on utilise Hycool-25.

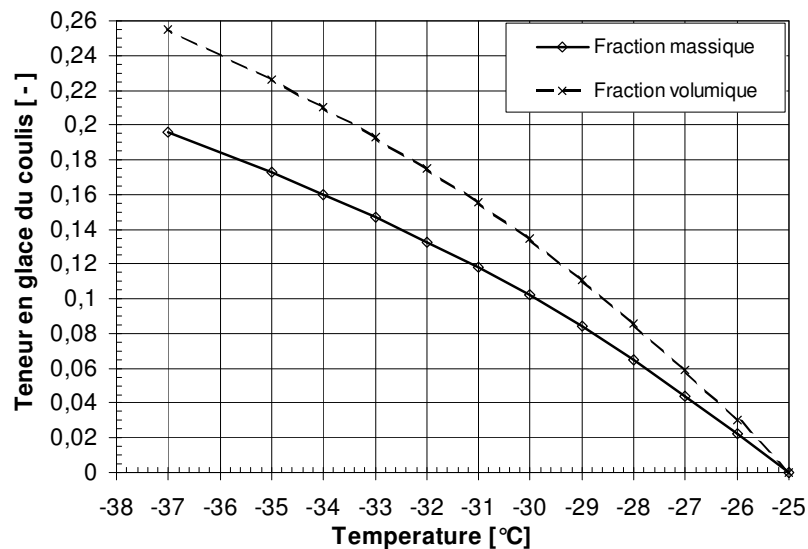


Figure 2.2-3 : Fraction massique en glace d'un coulis de HYCOOL en fonction de sa température

### 1.3. Masse volumique des coulis de glace

La masse volumique des coulis de glace dépend :

- de la température ( $\theta$ ) ;
- de la masse volumique de la solution liquide ( $\rho_l$ ) ;

Celle-ci est fournie dans le chapitre précédent.

- de la fraction massique ou volumique en glace ( $x_g$  ou  $\Phi$ ) ;

Elles sont connues si le coulis est à l'équilibre thermodynamique, à partir de la mesure de température, grâce à la loi des moments décrite précédemment.

- de la masse volumique de la glace ( $\rho_s$ ).



Celle-ci s'exprime en fonction de la température sous la forme suivante donnée par l'Eq. 2.2-3.

$$\rho_g(\theta) = 917(1 + 1,73 \cdot 10^{-4} \theta) \quad \theta \in [-30; 0] \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{Eq. 2.2-3}$$

La masse volumique du coulis de glace s'exprime alors en fonction de la fraction massique en glace  $x_g$  sous la forme de l'équation 2.2-4 ; et en fonction de la fraction volumique en glace  $\Phi$  sous la forme de l'équation 2.2-5.

$$\rho_{\text{coulis}} = \frac{\rho_l \rho_g}{\rho_g (1 - x_g) + x_g \rho_l} \quad \text{Eq. 2.2-4}$$

$$\rho_{\text{coulis}} = \Phi \rho_g + (1 - \Phi) \rho_l \quad \text{Eq. 2.2-5}$$

## 2. Cristallisation des solutions aqueuses de TBAB

Les solutions de TBAB cristallisent aussi en dessous de températures dépendant de leur concentration initiale. Les cristaux formés sont, cette fois, composés d'eau et de TBAB.

### 2.1. Conditions de cristallisation sous forme d'hydrates

Dans un premier temps, le diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB. Celui-ci permet de représenter leur domaine de stabilité thermodynamique.

#### 2.1.1 Dispositif et protocole expérimentaux

La solution aqueuse de TBAB est contenue dans un bécher double enveloppe en borosilicate de contenance 2000 mL. Dans cette double enveloppe circule un fluide cryogénique issu d'un cryostat MGW Lauda RMS, conçu pour le domaine de température :  $-15^\circ\text{C}$  /  $+100^\circ\text{C}$ . La solution de TBAB est continuellement agitée (400 tr/min) par un agitateur mécanique vertical métallique. La température de la solution est mesurée à l'aide d'une sonde Pt 100 de précision  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Un chronomètre permet de suivre l'évolution de la température au cours du temps. Un LASER est utilisé pour une meilleure observation de la présence ou non de particules en suspension dans la solution. La Figure 2.2-4 présente un schéma de l'installation expérimentale.

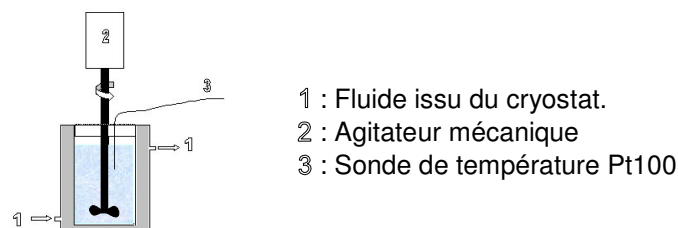


Figure 2.2-4 : Schéma du dispositif expérimental

Le protocole expérimental consiste, dans un premier temps, à former des hydrates par refroidissement de la solution, puis à les dissocier par un réchauffement progressif. Les températures de consigne et de la solution sont relevées au cours du temps. Cette manipulation est répétée pour des solutions de fractions massiques en TBAB comprises entre 5% et 50%.

La formation des hydrates de TBAB est mise en évidence par un saut de température (Figure 2.2-6), mais elle est également facilement observable à l'œil nu, le coulis étant de couleur blanche et complètement opaque. La Figure 2.2-5 est une photographie d'un béccher contenant un coulis d'hydrates de TBAB.



Figure 2.2-5 : Aspect d'un coulis d'hydrates de TBAB

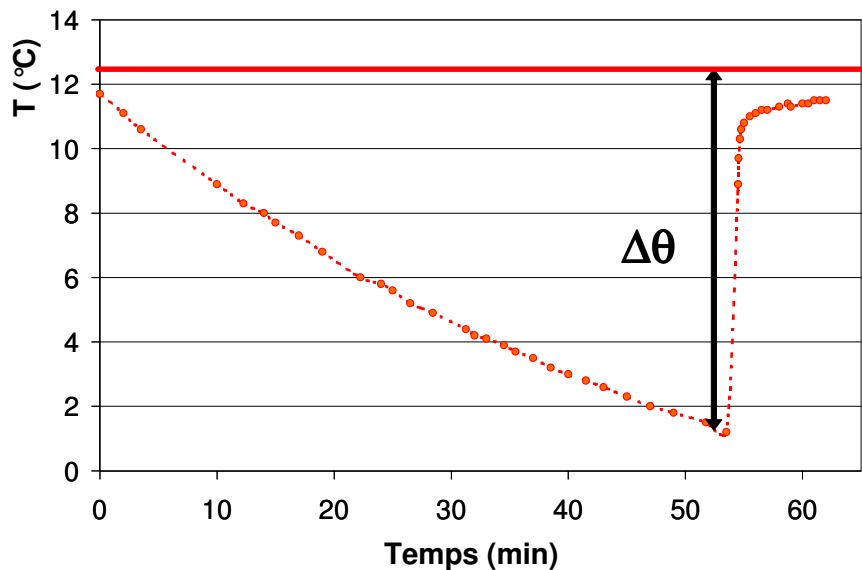


Figure 2.2-6 : Evolution de la température de la solution ( $x_0 = 0,35$ ,  $\theta_f = 12,3^\circ\text{C}$ ) jusqu'à la cristallisation des hydrates de TBAB ( $t = 75 \text{ min}$ )

Une fois les hydrates formés, la solution est réchauffée jusqu'à leur totale dissociation. La température de fusion est alors la température à laquelle le dernier cristal d'hydrate présent en solution se dissocie. La Figure 2.2-7 présente l'évolution de la température dans la solution lorsque celle-ci est progressivement réchauffée. Deux régions distinctes peuvent être identifiées sur cette courbe :

- Dans un premier temps, le coulis se réchauffe très lentement ; l'énergie thermique fournie à la solution est consommée non seulement pour élever la température du mélange (chaleur sensible), mais aussi pour dissocier une partie des cristaux (chaleur

latente de dissociation). L'énergie de dissociation étant très importante, une grande quantité d'énergie est nécessaire pour dissocier complètement les hydrates.

- Dans un deuxième temps, lorsque tous les cristaux ont disparu, toute l'énergie transmise à la solution permet de réchauffer la solution liquide. La température augmente alors très rapidement. Le point de changement de pente entre ces zones permet de déterminer la température de fusion du coulis.

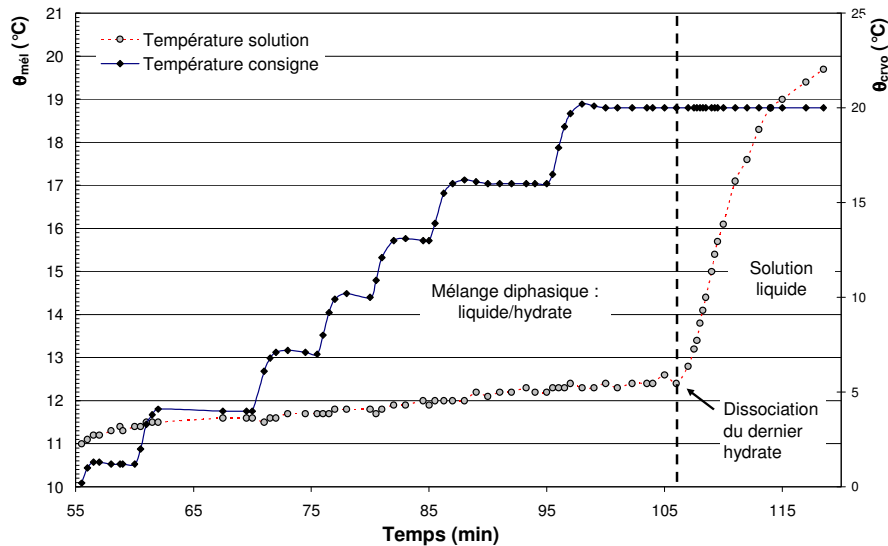


Figure 2.2-7 : Evolution de la température de la solution au cours de la dissociation des hydrates ( $x_0 = 0,35$ )

### 2.1.2 Diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB

En répétant ce protocole expérimental avec différentes valeurs de concentrations en TBAB, on obtient le diagramme de phase des hydrates de TBAB, qui détermine les conditions de formation de ces hydrates à pression atmosphérique en fonction de la concentration de la solution initiale. Celui-ci est présenté sur la Figure 2.2-8. Nous présentons également sur la Figure 2.2-9 le diagramme d'équilibre publié par Oyama et Shimada (2005). Nos résultats expérimentaux sont pratiquement confondus, sauf en ce qui concerne la valeur du maximum de température, situé à 12,4°C et très plat dans notre cas, tandis que la maximum de température se situe à 12°C pour Oyama *et al.*, et qu'il est plus prononcé.

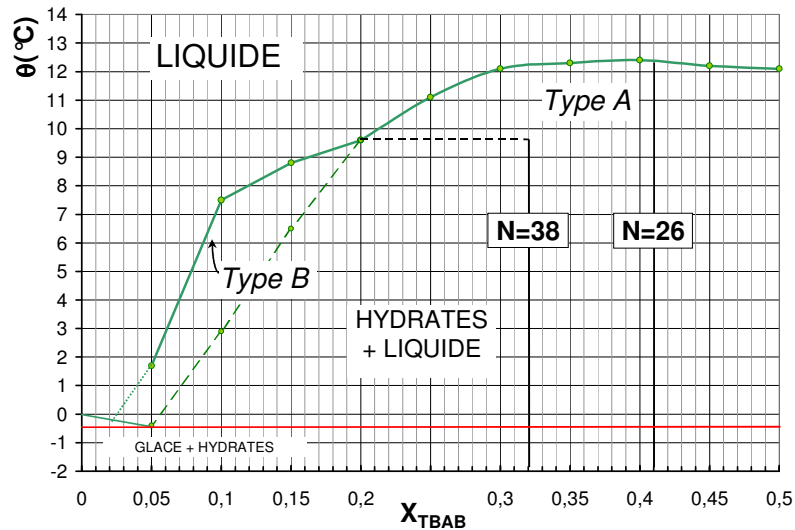


Figure 2.2-8 : Diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB obtenu expérimentalement

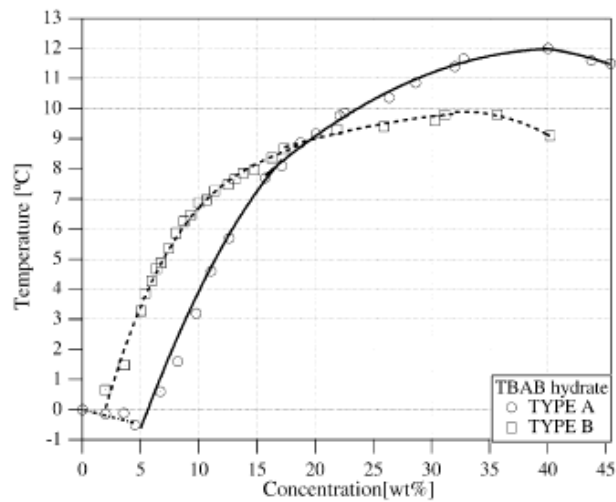


Figure 2.2-9 : Diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB publié par Oyama et al. 2005

Le Tableau 2.2-1 fournit les températures de dissociation mesurées en fonction de la concentration de la solution initiale qui ont permis de tracer le diagramme présenté ci-dessus.

$X_{TBAB}$		0,50	0,45	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05
$T_{\text{fusion}}$	Hydrate A	12,1	12,2	12,4	12,3	12,1	11,1	9,6	6,5	2,9	-0,4
[°C]	Hydrate B							9,6	8,8	7,5	1,7

Tableau 2.2-1 : Températures de dissociation mesurées pour les hydrates de TBAB

Ce diagramme met en évidence l'existence de deux enveloppes de phases qui pourraient recouvrir deux types d'hydrates de TBAB qui diffèrent par leur composition, et que nous dénommons A et B.

La courbe d'équilibre de l'hydrate de type A est prolongée avec une ligne discontinue pour des fractions massiques en TBAB inférieures à 20%. En effet, ce domaine de concentration et température correspond au domaine de stabilité des hydrates de type B. Il est cependant possible d'observer des hydrates de type A, qui sont alors dans un état métastable. Ces aspects sont développés ci-après.

La courbe d'équilibre de l'hydrate de type A est prolongée avec une ligne discontinue pour des fractions massiques en TBAB inférieures à 20%. En effet, ce domaine de concentration et température correspond au domaine de stabilité des hydrates de type B. Il est cependant possible d'observer des hydrates de type A, qui sont alors dans un état métastable. Ces aspects sont développés ci-après.

### 2.1.3 Aspects Cinétiques

Comme nous l'avons vu sur les Figure 2.2-6 et Figure 2.2-7, la cristallisation et la dissociation des hydrates de TBAB n'ont pas lieu à la même température. pour le cas de la solution de TBAB 20% présenté sur ces figures, la cristallisation commence lorsque la température atteint  $-0,9^{\circ}\text{C}$ , alors que le dernier cristal d'hydrate disparaît à une température de  $9,6^{\circ}\text{C}$ . Ceci met en évidence les phénomènes de cinétique qui interviennent lors de la cristallisation des hydrates de TBAB, et justifie de considérer non pas la température cristallisation commençante, mais la température de dissociation du dernier hydrate pour le tracé du diagramme d'équilibre.

Les hydrates de type A et de type B présentent tous deux des retards à la cristallisation (Figure 2.2-10).

Lorsque l'on refroidit la solution de TBAB, et que sa température atteint la température d'équilibre thermodynamique de la solution liquide avec l'hydrate de TBAB, les premiers cristaux n'apparaissent pas instantanément, mais la solution entre dans un état métastable. Avant de commencer à cristalliser, cette solution peut alors être refroidie de plusieurs degrés. Le délai entre le moment où la solution est à la température d'équilibre thermodynamique liquide/solide et le moment où les premiers cristaux apparaissent est appelé « *temps d'induction* ».

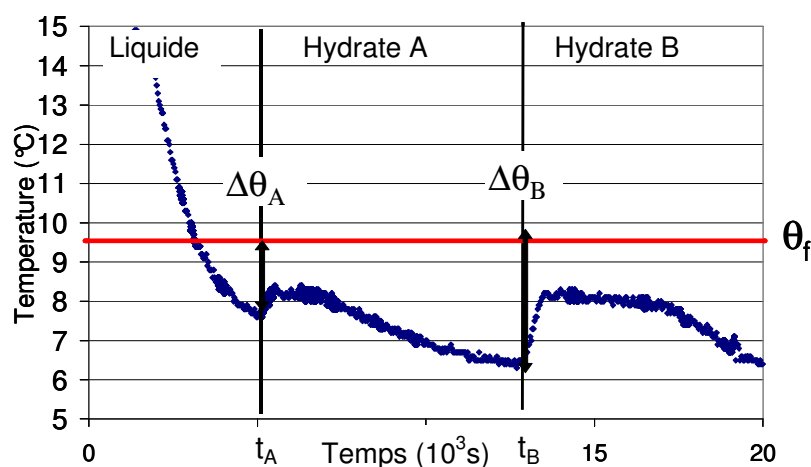


Figure 2.2-10 : Phénomène de sursaturation.  $(t_A - t_0)$ ,  $(t_B - t_0)$  : temps d'induction ( $x_0 = 0,20$ )

Ce temps d'induction est souvent aléatoire. Il s'interprète comme le temps nécessaire pour que se forme dans la solution un cluster - ou arrangement moléculaire - de taille suffisante pour initier la cristallisation. Il s'agit alors de *germination homogène*.

Les impuretés présentes dans la solution, ou bien la rugosité des surfaces du récipient, peuvent ainsi jouer un rôle favorable pour la germination. On parle alors de *germination hétérogène*.

Le temps d'induction est dépendant des conditions expérimentales et, d'après les données précédentes, est d'autant plus long que :

- le volume de l'échantillon est petit ;
- la solution est peu agitée ;
- la solution comporte peu d'impuretés ;
- les surfaces du récipient sont lisses et propres ;
- la vitesse de refroidissement est faible ;
- l'écart de température entre les parois du récipient et la solution est faible.

Ce phénomène est à minimiser dans le cas d'un procédé industriel dans la mesure où il induit d'abaisser la température du fluide frigorigène de la boucle primaire à une température nettement inférieure pour refroidir la solution liquide de TBAB en dessous de sa température de cristallisation théorique. L'ensemencement est une des techniques employées pour réduire le temps d'induction.

Enfin, un aspect intéressant concernant les hydrates est le phénomène de « *mémoire de la solution* » en fonction de son histoire. En effet, il a souvent été observé que le temps d'induction nécessaire pour la première cristallisation de la solution est très supérieur à celui d'une seconde cristallisation. Ce phénomène est plutôt avantageux pour le procédé industriel envisagé.

## 2.2. Description des cristaux d'hydrates de TBAB

Davidson (cité par Francks, 1973) a fourni le premier une description des hydrates d'ammonium quaternaire dont fait partie le TBAB. Cette étude est basée sur des résultats de diffraction par rayons X.

La structure de cet hydrate est proche de celle de la structure hexagonale idéale. Elle est cependant déformée pour s'adapter à la présence d'une grosse molécule telle que  $C_{16}H_{36}NBr$ . Il s'agit d'un semi-clathrate, ce qui signifie que la molécule de TBAB est située au centre de quatre cavités. Les anions ( $F^-$ ,  $Br^-$ ) et cations ( $N^+$ ) prennent place en des sites occupés par des molécules d'eau dans des structures classiques. Certaines liaisons hydrogène sont alors manquantes, et la géométrie des cavités en est modifiée. La Figure 2.2-11 présente à gauche la structure hexagonale classique, et à droite la structure du semi-clathrate de TBAB. La structure obtenue avec TBAB est identique.

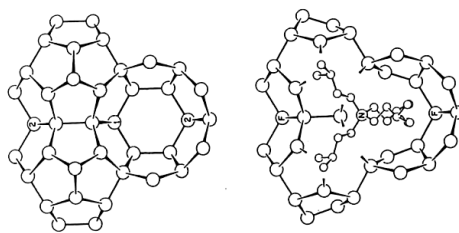


Figure 2.2-11 : Structure d'un hydrate de TBAB déterminée par analyse rayons X : semi-clathrate. (Francks, 1973).

A l'aide de la diffraction des rayons X, Shimada *et al.* (2005) ont récemment publié une structure d'hydrate de TBAB dont le nombre d'hydratation est de 38. La maille élémentaire de cette structure est représentée sur la Figure 2.2-12. Cette maille comporte 76 molécules d'eau et 2 molécules de TBAB. Encore une fois, il s'agit d'un semi-clathrate dans la mesure où les anions et cations occupent des sites réservés à des molécules d'eau dans une structure classique. Des liaisons hydrogène sont donc supprimées (représentées en pointillés sur la Figure 2.2-12) et chaque molécule de TBAB est située au centre de quatre cavités : deux tétrakaïdecaèdres, et deux pentakaïdecaèdres.

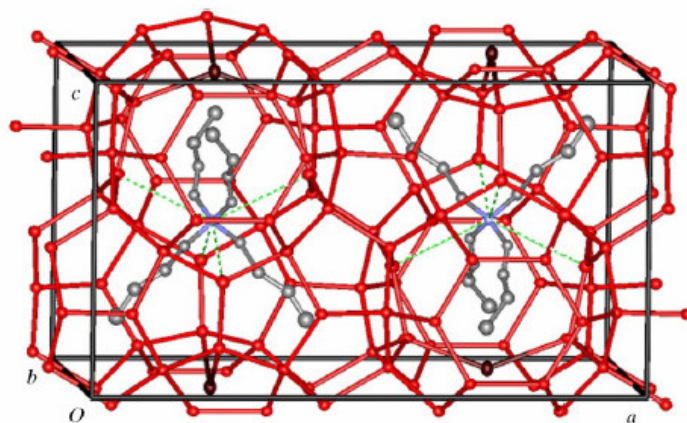


Figure 2.2-12 : Structure de l'hydrate de type B obtenue par analyse rayons X,  $N=38$  – (Shimada 2005)

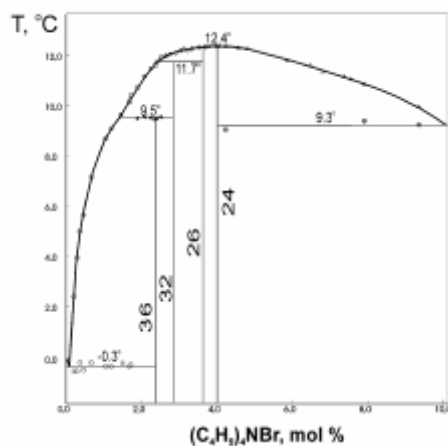


Figure 2.2- 13: Diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB publié par Lipkowski *et al.* ( 2002)

L'importance relative des différences de résultats obtenus selon les auteurs est à souligner, puisque, alors que Shimada *et al.* ne détectent que deux structures différentes d'hydrates de TBAB, Lipkowski *et al.*, en représentent quatre dans le domaine de concentration [0-4,0] %mol. Les chiffres indiqués sur la figure 1.a correspondent aux nombres d'hydratation des structures cristallines.

On définit le nombre d'hydratation ( $N$ ) d'un hydrate comme le nombre de molécules d'eau impliquées dans la structure cristalline par molécule de TBAB. L'enveloppe de phase semble donc englober plusieurs types de structures qu'il est très difficile de différencier. L'hydrate dénommé A peut aussi bien avoir un nombre d'hydratation  $N=24$  ou  $N=26$  (Lipkowski *et al.* 2002). L'hydrate dénommé B peut recouvrir des nombres d'hydratation  $N=32,36$  (Lipkowski *et al.*, 2002) ou bien  $N=38$ .

Il faut souligner que les nombres d'hydratation de Lipkowski *et al.* (2002) ne sont pas déterminés par diffraction  $R_X$ , mais à partir de bilans massiques et du suivi d'un traceur chimique restant dans la phase liquide. Ses résultats sont donc, a priori, moins précis.

D'autre part, alors, qu'un accord est trouvé sur la composition du point congruent, sa température de changement de phase est, selon les cas, estimée à 12°C ou 12,4°C. Cette différence peut être liée à la méthode expérimentale utilisée. En effet, alors que Lipkowski *et al.* utilisent une méthode d'analyse thermique différentielle, Shimada *et al.* ont eu recours à une mesure de température de dissociation.

Nous retiendrons donc les valeurs de nombres d'hydratation  $N=26$  pour l'hydrate de type A, et  $N=38$  pour l'hydrate de type B.

Utilisation des diagrammes d'équilibre

La fraction massique en TBAB de l'hydrate, notée  $x_N$ , dépend du type d'hydrate considéré. Elle est calculée à partir du nombre d'hydratation et des masses molaires du TBAB et de l'eau grâce à l'Eq.2.2-5. Les valeurs correspondant à chaque hydrate sont données dans le Tableau 2.2-2.

Type d'hydrate de TBAB	A	B
Nombre d'hydratation ( $N$ )	26	38
Fraction massique en TBAB dans l'hydrate ( $x_N$ )	0,41	0,32

Tableau 2.2-2 : Composition des hydrates de TBAB

$$x_N = \frac{M_{TBAB}}{M_{TBAB} + NM_{H_2O}} \quad \text{Eq. 2.2-6}$$



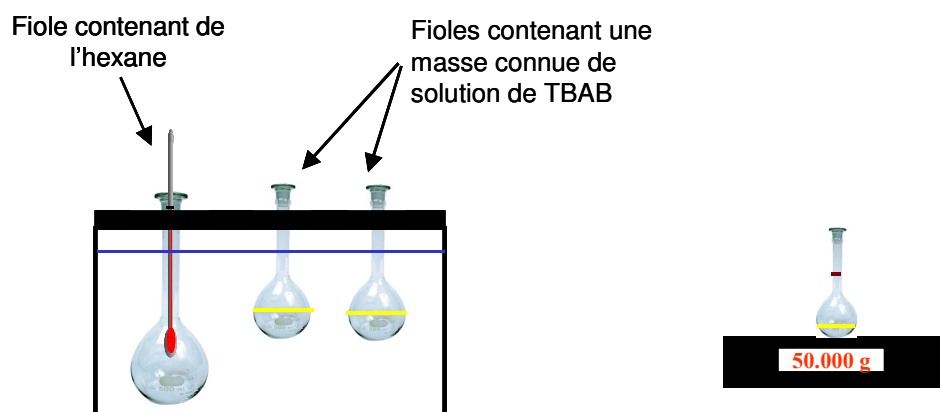
2.3. Masse volumique des hydrates de TBAB

Figure 2.2-14 : Protocole expérimental de détermination de la masse volumique des hydrates de TBAB

Pour déterminer la masse volumique des hydrates de TBAB, la méthode proposée ici consiste à faire cristalliser complètement une quantité connue de solution de TBAB, de concentration initiale connue, dans une fiole jaugée. Lorsque cette solution est entièrement solide, on ajoute de l'hexane, non-miscible à l'eau, de même température que le solide, (de façon à ne pas dissocier les hydrates) jusqu'à ce que le volume total (solide + hexane) soit de 50 ml. On pèse alors la quantité d'hexane ajoutée. Connaissant sa température, on en déduit sa masse volumique et, par conséquent, le volume qu'il occupe. Le volume occupé par le solide est alors le volume complémentaire. Puisque l'on connaît la masse initiale de solution placée dans la fiole, on en déduit la masse volumique du solide.

La Figure 2.2-15 représente l'évolution de la masse volumique de l'hexane en fonction de la température. L'expression correspondante est donnée par Eq. 2.2-7, où  $M_{\text{hexane}}$  représente la masse molaire de l'hexane ( $M_{\text{hexane}} = 86,18 \text{ g.mol}^{-1}$ ), et  $T$  la température exprimée en Kelvin.

Cette relation empirique est issue d'une compilation de données expérimentales réalisée par Daubert *et al.* (1994).

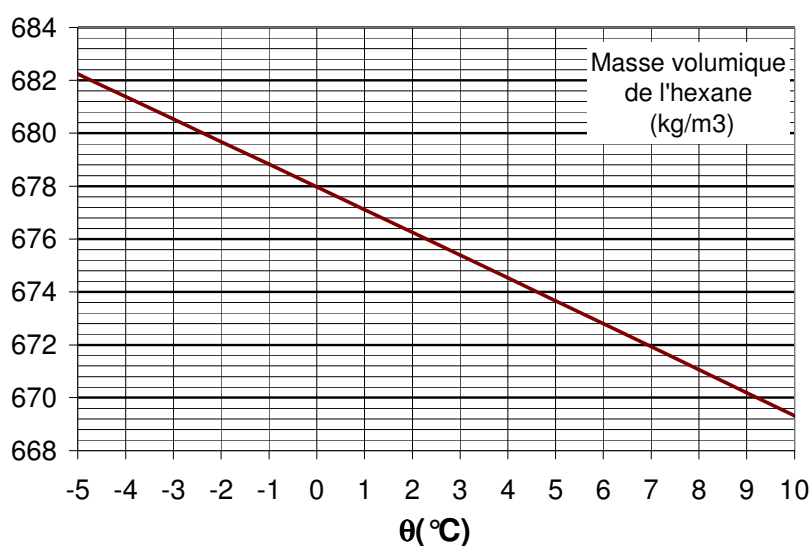


Figure 2.2-15 : Masse volumique de l'hexane liquide en fonction de sa température

$$\rho_{\text{hexane}} = M_{\text{hexane}} A / B \left[ 1 + \left( \frac{T}{C} \right)^D \right]$$

avec  $A = 0,70824$   $C = 507,60$   
 $B = 0,26411$   $D = 0,27537$

Eq. 2.2-7

### □ Cas des hydrates de type A

La masse volumique des hydrates de type A peut être déterminée à partir d'une solution de fraction massique initiale de 41% en TBAB. En effet, à cette concentration, on se place sur le point congruent du diagramme d'équilibre, puisque les hydrates ont même composition que la solution liquide. La solution peut alors cristalliser entièrement sous forme d'hydrates de type A. Le volume de solide mesuré par différence est alors directement le volume des hydrates de type A. Le Tableau 2.2-3 fournit les résultats obtenus.

Fraction massique initiale de la solution de TBAB	Masse échantillon (g)	Masse Hexane (g)	Température (°C)	Volume hexane (mL)	Volume échantillon (mL)	Masse volumique Hydrate A (kg/m <sup>3</sup> )
0,41	9,825	27,557	+ 4,4	40,9	9,10	<b>1080</b>
0,41	11,555	26,637	+1,0	39,4	10,65	<b>1080</b>

Tableau 2.2-3 : Détermination de la masse volumique de l'hydrate de type A.

### □ Cas des hydrates de type B

Pour déterminer la masse volumique de l'hydrate de type B, il faut se placer à une concentration et une température telles que cet hydrate apparaisse. On réalise alors les hypothèses suivantes :

**H1** : Lorsque l'hydrate de type B apparaît, tout l'hydrate de type A, qui est dans un domaine de métastabilité, disparaît. Ainsi, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, seuls les hydrates de type B et la glace peuvent être présents dans le solide obtenu.

**H2** : Les proportions glace / Hydrate B dans le solide dépendent de la concentration initiale de la solution. Un bilan matière sur le TBAB permet d'exprimer la fraction massique en glace dans le solide ( $x_g$ ) en fonction de la fraction massique en TBAB initiale ( $x_0$ ) et de la fraction massique en TBAB dans l'hydrate de nombre d'hydratation  $N$  ( $x_N$ ).

Fraction massique initiale de la solution de TBAB ( $x_0$ )	Masse échantillon (g)	Masse hexane (g)	Température (°C)	Volume échantillon (mL)	Fraction massique en glace dans le solide ( $x_g$ )	Masse volumique solide total (kg/m <sup>3</sup> )	Masse volumique Hydrate B (kg/m <sup>3</sup> )
0,20	10,852	26,486	+ 2,3	10,82	0,39	1003	<b>1070</b>
0,32	13,202	25,470	+ 1,0	12,38	0,00	1067	<b>1070</b>

Tableau 2.2-4 : Détermination de la masse volumique de l'hydrate de type B.

Remarque : L'hexane qui est maintenu à la même température, négative, que les solutions de TBAB pendant toute la durée de cristallisation, se réchauffe rapidement lorsque la fiole est

sortie du bain thermostaté. Ceci explique que la température de l'hexane, mesurée lorsque le volume est ajusté dans la fiole jaugée, soit positive.

Des mesures ont été réalisées avec deux solutions aqueuses de TBAB de concentrations initiales différentes ( $x_0=0,20$  et  $x_0=0,32$ ). Dans le premier cas, on obtient un solide composé de glace et d'hydrates de TBAB de type B. Dans le second, seul l'hydrate de TBAB de type B cristallise puisque nous nous sommes dans les conditions stoechiométriques. Les masses volumiques obtenues avec les deux solutions dans les deux cas sont très proches. Ceci conforte les différentes hypothèses réalisées au préalable.

#### 2.4. Masse volumique des coulis d'hydrates de TBAB

Comme pour les coulis de glace, lorsque l'on connaît la masse volumique des hydrates de TBAB ainsi que la masse volumique des solutions liquides de TBAB en fonction de la température et de la concentration, il est aisé de calculer la masse volumique du coulis d'hydrates en fonction de la température.

La loi des moments, qui permet de calculer la fraction massique en hydrates de TBAB s'écrit en fonction des fractions massiques en TBAB de la solution initiale ( $x_0$ ), et des phases liquide ( $x_l$ ) et hydrate ( $x_N$ ) (Eq. 2.2-8). La fraction volumique ( $\Phi$ ) en hydrate est alors déterminée à l'aide de la relation Eq. 2.2-9.

$$x_H = \frac{x_0 - x_l}{x_N - x_l} \quad \text{Eq. 2.2-8}$$

$$\Phi = \left( \frac{\rho_g}{\rho_l} \left( \frac{1 - x_g}{x_g} \right) + 1 \right)^{-1} \quad \text{Eq. 2.2-9}$$

Les équations Eq. 2.2-10 et Eq. 2.2-11 expriment la masse volumique des coulis d'hydrates en fonction des fractions massique ou volumique en hydrate.

$$\rho_{coulis} = \frac{\rho_l \rho_H}{\rho_H(1-x_H) + x_H \rho_l} \quad \text{Eq. 2.2-10}$$

$$\rho_{coulis} = \Phi \rho_H + (1 - \Phi) \rho_l \quad \text{Eq. 2.2-11}$$

### 3. Propriétés énergétiques

L'énergie mise en jeu par le changement de phase solide/liquide joue un rôle déterminant sur la performance du procédé industriel visé.

Les propriétés thermo-physiques de la glace sont largement disponibles, tabulées et corrélées. En ce qui concerne celles des hydrates de TBAB, par contre, les seules références que nous ayons jusqu'à présent sont un rapport technique de la société NKK (Obata, 2003) ainsi qu'une publication de Oyama *et al.* (2005).

Les valeurs publiées sont présentées dans le Tableau 2.2-5, et comparées à celles de la glace.

Propriétés	Valeurs mesurées		Glace
	Hydrate de Type A	Hydrate de Type B	
Masse volumique (kg/L)	1,08	1,03	0,92
Capacité thermique (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	2,22	-	2,06
Enthalpie de fusion (kJ.kg <sup>-1</sup> )	193 <sup>a</sup> 193,2 ± 8,5 <sup>b</sup>	205 <sup>a</sup> 199,6 ± 5,3 <sup>b</sup>	333
Conductivité thermique (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	-	-	2,1

<sup>a</sup> : Obata *et al.* 2003

<sup>b</sup> : Oyama *et al.* 2005

Tableau 2.2-5 : Propriétés thermophysiques de la glace et des hydrates de TBAB

On peut alors remarquer que, même si elle est relativement importante, l'enthalpie de dissociation des hydrates de TBAB vaut environ 2/3 de celle de la glace. On peut donc s'attendre à ce que les performances énergétiques d'un système de production de froid fonctionnant avec des hydrates de TBAB soient inférieures à celles des installations utilisant des coulis de glace.

Les enthalpies de dissociation des hydrates de TBAB en font cependant des matériaux à changement de phase intéressants d'un point de vue énergétique. De plus, la proximité des enthalpies de dissociation des deux types d'hydrates facilite le dimensionnement des installations de production de froid. En effet, l'apparition de l'un ou l'autre des hydrates a *a priori* peu d'importance sur l'énergie frigorifique disponible.



## Dispositifs expérimentaux de caractérisation des coulis

Le comportement rhéologique des coulis obtenus par cristallisation joue un rôle important pour le dimensionnement, à terme, de la boucle secondaire de transport du froid.

Afin de caractériser ce comportement, nous avons adopté une méthode *in-situ* basée sur une mesure de perte de charge. En effet, les viscosimètres classiques *ex-situ* introduisent un certain nombre d'incertitudes sur la mesure de la viscosité d'une suspension de cristaux. Celles-ci sont liées à des problèmes de fusion des cristaux soumis à un fort cisaillement, de stratification éventuelle conduisant à des inhomogénéités, ou bien de glissement des particules aux parois.

### 1. Principe du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 2.3-1. Les coulis, de glace ou d'hydrates, sont générés dans un réacteur à double enveloppe à surface brossée ①. Ils sont ensuite mis en circulation au moyen d'une pompe à engrenages, fournie par la société GOTECH® ②, et dont la fréquence d'entraînement est imposée grâce à un variateur de tension. Deux conduites cylindriques, de diamètres intérieurs  $D = 0,016\text{ m}$  et  $D = 0,0094\text{ m}$ , sont placées en aval de deux régions d'établissement du régime. Ces conduites sont instrumentées de capteurs de pression différentielle et de sondes de température Pt 100 ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) (T2, T3, T6, T7). L'étalonnage de ces sondes de température a été réalisé sur de la glace fondante.

La mesure du débit est effectuée à l'aide d'un débitmètre à effet Coriolis ③, adapté à des mesures sur fluides diphasiques liquide/solide.

Deux autres sondes de température Pt 100 sont situées dans le réacteur (T1) et en sortie de la pompe (T5). L'acquisition des données est réalisée à l'aide du logiciel LabVIEW®.

L'ensemble de l'installation est isolé avec de la mousse Insultube, de façon à limiter les transferts thermiques avec l'ambiance et la fusion des cristaux transportés dans la boucle.

Deux installations différentes sont présentées : la première permet des mesures de pertes de charge sur des conduites horizontales ; dans la seconde, les conduites sont disposées verticalement. Les différents éléments de ce dispositif sont décrits plus en détail ci-après.

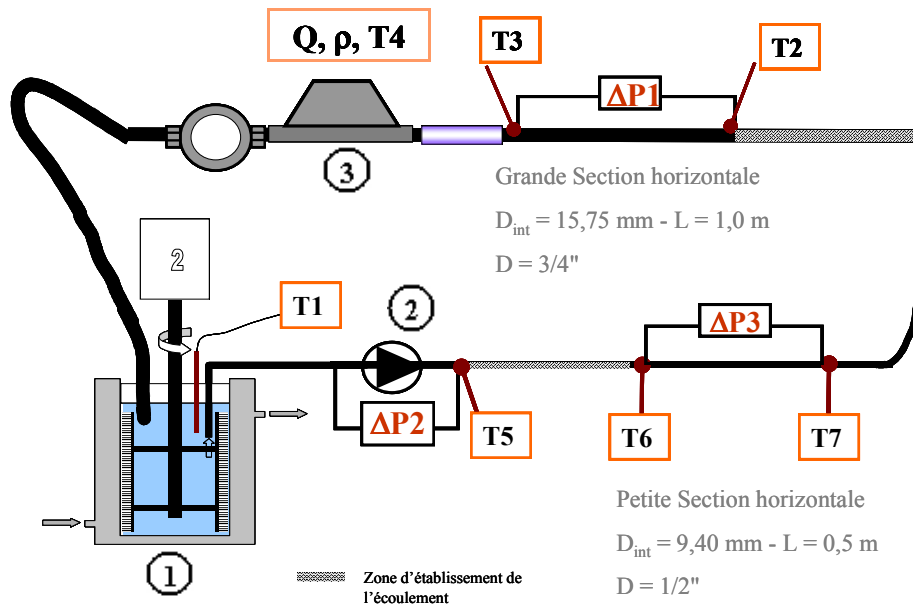


Figure 2.3-1 : Schéma du dispositif expérimental avec conduites horizontales

## 2. Génération de coulis

Les coulis sont créés par refroidissement de solutions liquides dans un réacteur à surface brossée.

### 2.1. Cryostat

Le refroidissement du réacteur double enveloppe se fait par circulation d'éthanol pur dans la double enveloppe. La température de l'éthanol est régulée à l'aide d'un cryostat HUBER « unistat control V3.7.1 » programmable (Figure 2.3-2). Il est alors possible d'imposer des plateaux de température, ainsi que des rampes de montée ou descente en température.



Figure 2.3-2 : Cryostat utilisé

Nous avons utilisé ce cryostat avec de l'éthanol pur. Dans ses propriétés sont récapitulées dans le Tableau 2.3-1.

	0 °C	2,3 kW
Puissance frigorifique (avec éthanol)	-20 °C	2,3 kW
	-40 °C	2,0 kW
	-60 °C	1,2 kW
	-80 °C	0,3 kW
Tmin		-85 °C
Tmax		+150 °C
Régulation de température		± 0,02 °C
Sonde de température		Pt100
Débit de la pompe	0,1 bar	20 l/min
	0,5 bar	15 l/min

Tableau 2.3-1 : Propriétés du cryostat utilisé.

▪ Réacteur à surface brossée

Le réacteur est en acier inoxydable et de géométrie cylindrique. Son diamètre intérieur est 125 mm et sa hauteur 250 mm. Sa capacité est alors de l'ordre de 3 litres.

Les parois du réacteur, qui sont les points les plus froids, sont le lieu privilégié de la cristallisation. Afin d'éviter une accumulation des cristaux sur ces parois et, par conséquent, la création d'une couche compacte isolante, la surface interne est brossée en permanence à l'aide des balais représentés sur la Figure 2.3-3.

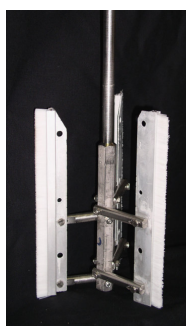


Figure 2.3-3 : Balais « maison » utilisés pour le brossage des parois

Le système de brossage est une confection « maison » comportant trois balais (fournis par HeatCraft Refrigeration) fixés sur une armature en inox. Ceux-ci sont entraînés par un moteur, à une vitesse constante de l'ordre de 50 tr/min ( $\pm 2$  tr/min).

### 3. Caractérisation du coulis : une méthode indirecte

La caractérisation rhéologique des coulis étudiés est faite par l'intermédiaire de mesures de débit et de pressions différentielles sur des écoulements en conduites cylindriques. Il s'agit donc d'une méthode *in-situ* qui nous permet réaliser des essais expérimentaux dans des conditions proches des conditions de fonctionnement réelles.



### 3.1. Mise en mouvement du fluide

Le fluide, prélevé dans le cristalliseur, est mis en mouvement à l'aide d'une pompe à engrenages spécialement développée pour les coulis de glace par la société GOTECH, partenaire du projet européen ICE-COOL.

Ce type de pompe est composé de deux roues dentées dont l'une, interne, est en rotation. A chaque tour, un petit volume de fluide (2 ml) est emprisonné entre les parties fixe et en rotation et acheminé à l'autre extrémité de la pompe (Figure 2.3-4).

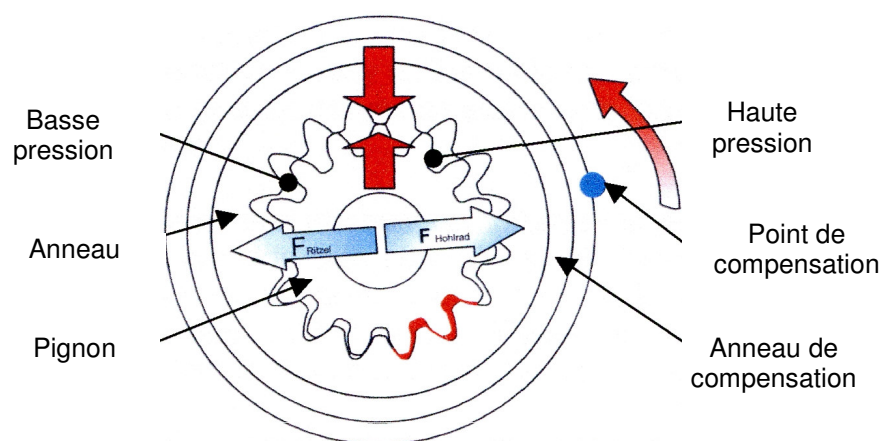


Figure 2.3-4 : Principe de fonctionnement d'une pompe à engrenages (GOTECH)

Le moteur de cette pompe est branché sur un variateur de fréquence pouvant balayer le domaine 0 - 50 Hz. Celui-ci nous permet de faire varier la vitesse de rotation de la pompe et, par conséquent, le débit de fluide circulant dans la boucle de mesure.

On peut alors imaginer que les cristaux, aussi bien d'hydrates que de glace, vont être broyés à la traversée de cette pompe, ce qui peut avoir un effet bénéfique sur la transportabilité du coulis.

### 3.2. Mesure de débit

#### 3.2.1 Propriétés du débitmètre

Les mesures de débit sont réalisées à l'aide d'un débitmètre à effet Coriolis *Série R* de chez Micro Motion®. Ses conditions d'utilisation sont détaillées dans le Tableau 2.3-2.

Grandeur mesurée	Domaine de validité	Précision
Débit	0 – 500 l/h	± 0,03%
Température	0 – 125°C	± 0,03%
Masse volumique	0 – 1500 kg/m <sup>3</sup>	± 0,03%

Tableau 2.3-2 : Propriétés du débitmètre Coriolis

La Figure 2.3-5 présente un schéma de ce débitmètre. Il s'agit d'un débitmètre massique. Le fluide, qui circule dans un tube en forme de trapèze (ou de U) sans obstacle, est mis en vibrations. Le principe est alors de mesurer la déformation de tube en U résultant de la mise en vibrations du fluide en écoulement.

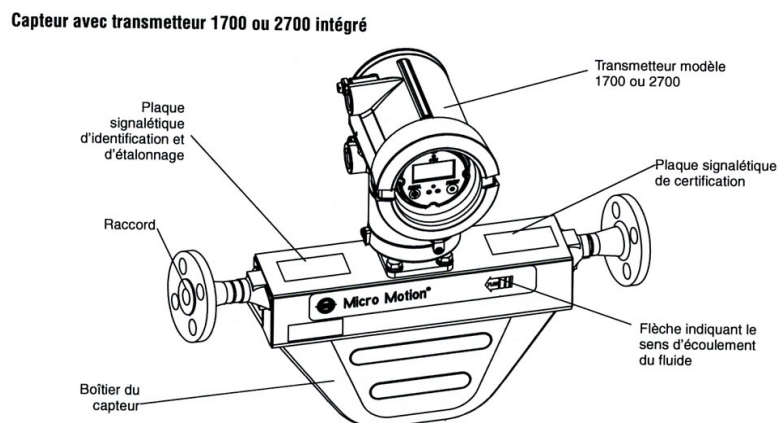


Figure 2.3-5 : Schéma du débitmètre Coriolis (notice d'utilisation)

### 3.2.2 Principe de fonctionnement du débitmètre

Le débitmètre Coriolis est un débitmètre massique. Le fluide traverse un tube en U qui est mis en vibration à la fréquence de 140 Hz, comme représenté sur la Figure 2.3-6a. Ce tube reçoit alors une poussée verticale dirigée vers le bas pendant la première demi-période, et vers le haut pendant la seconde demi-période. Cette réaction du fluide sur le tube en mouvement induit une torsion du tube.

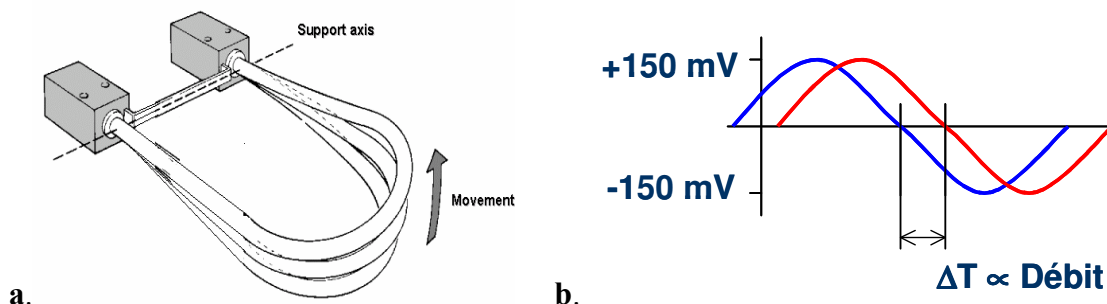


Figure 2.3-6 : Principe de fonctionnement du débitmètre Coriolis

On mesure alors le déphasage entre le signal d'entrée (vibration imposée au tube en U), et le signal de sortie, (force de torsion exercée par réaction du fluide sur le tube). Ce déphasage, représenté sur la Figure 2.3-6b, est directement proportionnel à l'inertie du fluide (masse et vitesse)

### 3.3. Conduites cylindriques

Les mesures de perte de charge sont réalisées sur deux conduites en inox d'épaisseur de 0,065'' que l'on notera par la suite Conduite ½ " et Conduite ¾ ", et dont les propriétés sont détaillées dans le Tableau 2.3-3.

Chaque conduite est instrumentée en entrée et en sortie de sondes de température Pt 100 ( $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ), et d'un capteur de pression différentielle de chez KELLER.

Chaque conduite est précédée d'une section permettant à l'écoulement de s'établir. On peut alors supposer que le profil de vitesse est invariant selon toute la longueur de la conduite étudiée. Cette condition est nécessaire pour accéder à une viscosité apparente à partir d'une

mesure de perte de charge. Les longueurs respectives de ces sections sont également données dans le Tableau 2.3-3. Elles ont été dimensionnées à l'aide de la formule empirique donnée en Eq. 2.3- 1 (Midoux, 1993). Les nombres de Reynolds maximaux autorisés pour que le régime soit établi dans les conduites de caractérisation sont également reportés dans le Tableau 2.3-3.

$$\frac{L}{D} = 0,0575 Re \quad \text{Eq. 2.3- 1}$$

Notation	Epaisseur de l'inox (m)	Diamètre interne (m)	Longueur (m)	Longueur de la section d'établissement amont (m)	Nombre de Reynolds maximal	Epaisseur de l'inox (m)	Capteur de pression différentielle
Conduite 3/4"	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$15,8 \cdot 10^{-3}$	1,03	0,50	552	$1,65 \cdot 10^{-3}$	0 – 500 mbar
Conduite 1/2"	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	0,50	0,45	833	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0 – 2 bar

Tableau 2.3-3 : Propriétés et instrumentation des conduites

#### 4. Acquisition de données

Les grandeurs mesurées sont affichées sur une baie par l'intermédiaire d'afficheurs WEST. A l'aide d'une carte d'acquisition RS 232, elles sont également transmises au logiciel d'acquisition de données LabVIEW (Figure 2.3-7).

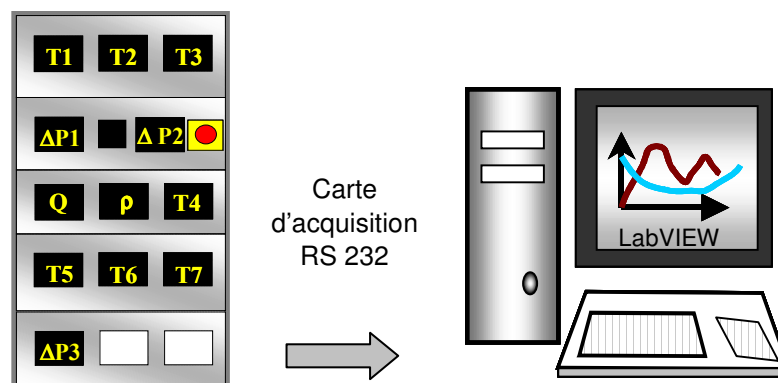


Figure 2.3-7 : Système d'acquisition de données

Ce logiciel permet le suivi en temps réel des différentes grandeurs mesurées et l'enregistrement des valeurs mesurées dans un fichier. En fonction de la rapidité des phénomènes à observer ; nous avons travaillé avec des pas d'acquisition compris entre 10 s et 120 s.

## 5. Dispositif expérimental avec conduites verticales

Un deuxième dispositif expérimental a été réalisé avec les mêmes éléments que celui décrit précédemment. En revanche, les conduites cylindriques de mesure de pertes de charge ont été disposées verticalement. Leurs caractéristiques restent celles explicitées dans le Tableau 2.3-3.

Dans ce dispositif, les conduites ne sont plus disposées en série, mais en parallèle, pour des raisons de puissance de pompe. Le choix de la conduite parcourue par le fluide se fait à l'aide de vannes disposées aux entrée et sortie de chaque branche. Ce dispositif est représenté sur la Figure 2.3-8.

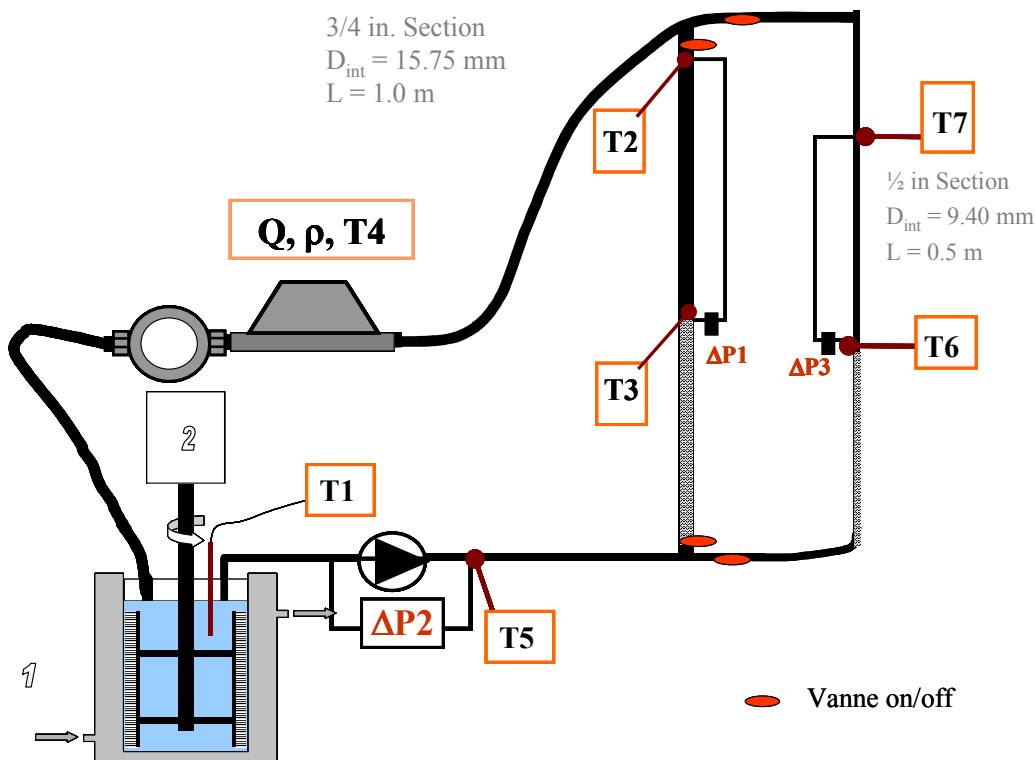


Figure 2.3-8: Schéma du dispositif expérimental avec conduites verticales

Nous avons élaboré ce deuxième dispositif expérimental en espérant nous affranchir des éventuels phénomènes de stratification dans les conduites. Cependant, nous n'avons pas pu exploiter les résultats dans la mesure où, dans ce cas, les fluctuations sur les mesures de pertes de charge sont très importantes.



## Protocole expérimental

### 1. Etapes du protocole expérimental

Quel que soit le dispositif utilisé, à conduites horizontales ou verticales, le protocole expérimental est le suivant :

Etape :

**1- Lancement du programme d'acquisition**

**2- Mise en route de la pompe et des balais**

Pour tous les essais, la fréquence de rotation des balais est de 50 rpm.

**3- Mise en route du cryostat**

Un refroidissement progressif et lent de la solution est imposé. L'objectif est de réaliser la cristallisation tout en minimisant le phénomène de sursaturation, qui entraîne l'apparition très rapide d'une grande quantité de cristaux. Un refroidissement lent permet alors d'avoir accès à de très faibles teneurs en cristaux.

Dans un premier temps, la descente en température permet uniquement le refroidissement de la solution. Ensuite la cristallisation commence et le coulis se forme. Celui-ci s'enrichit alors peu à peu en cristaux.

**4- Variation rapide du débit à température constante**

*Cette étape 4 est renouvelée pour différentes températures de coulis, c'est-à-dire différentes teneurs en cristaux d'hydrates.*

Pour une température donnée, constante au cours de cette étape, la vitesse de rotation de la pompe est modifiée par paliers successifs. Ceux-ci sont d'amplitude 5 Hz et de durée de l'ordre de 35 s environ, de façon à balayer une gamme de fréquence comprise entre 5 et 50 Hz.

La perte de charge et le débit sont enregistrés en continu, avec une période d'acquisition de 5 s.

**5- Arrêt du dispositif**

## 2. Evolution des différentes grandeurs mesurées au cours d'un essai

Les Figure 2.4-1 et Figure 2.4-2 explicitent le déroulement d'un essai et l'évolution générale des différentes grandeurs mesurées. Elles correspondent à un essai réalisé avec une solution aqueuse de TBAB 35% (Solution aqueuse de fraction massique en TBAB  $x_0=0,35$ ).

Sur la Figure 2.4-1 sont représentées les températures mesurées dans le réacteur (T1), ainsi que les températures moyennes dans les deux conduites définies de la manière suivante :

$$T_{moy3/4''} = \frac{T_2 + T_3}{2}$$

$$T_{moy1/2''} = \frac{T_6 + T_7}{2}$$

Le début de la cristallisation est repéré par le saut de température au temps  $t = 7100$  s. Ce saut de température est très légèrement différé lorsque l'on se déplace dans le sens de l'écoulement du fluide (Observé sur T1, puis  $T_{moy1/2''}$ , puis  $T_{moy3/4''}$ ).

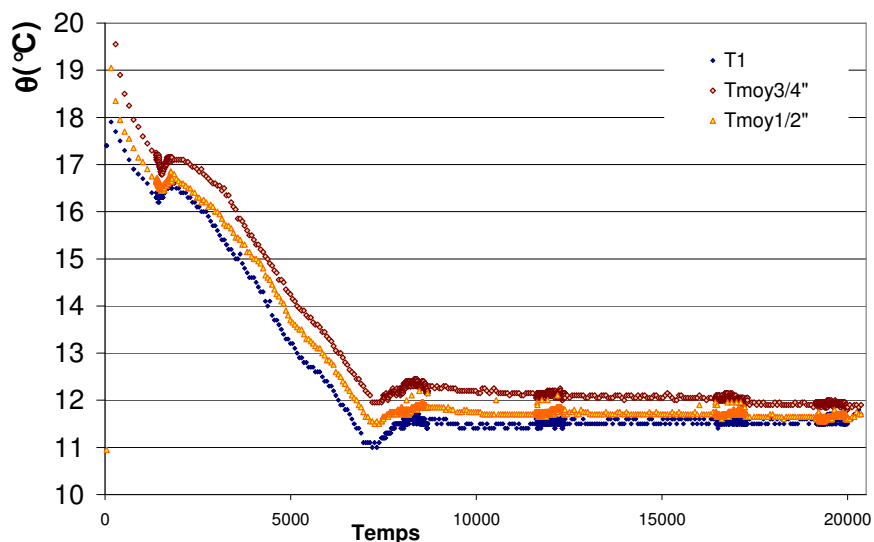


Figure 2.4-1 : Evolution de la température en différents points de la boucle au cours d'un essai.

La Figure 2.4-2 représente, quant à elle, l'évolution du débit (imposé par l'utilisateur) et des pertes de charge dans les conduites de diamètres 3/4" et 1/2" au cours du même essai.

Encore une fois, la cristallisation des premiers hydrates est facilement repérable à la forte augmentation de la perte de charge ( $t = 7100$  s) dans chaque conduite. De plus, au fur et à mesure que le coulis s'enrichit en cristaux d'hydrates, les pertes de charge mesurées augmentent pour un débit constant. La viscosité des coulis augmente donc progressivement avec la teneur en particules solides.

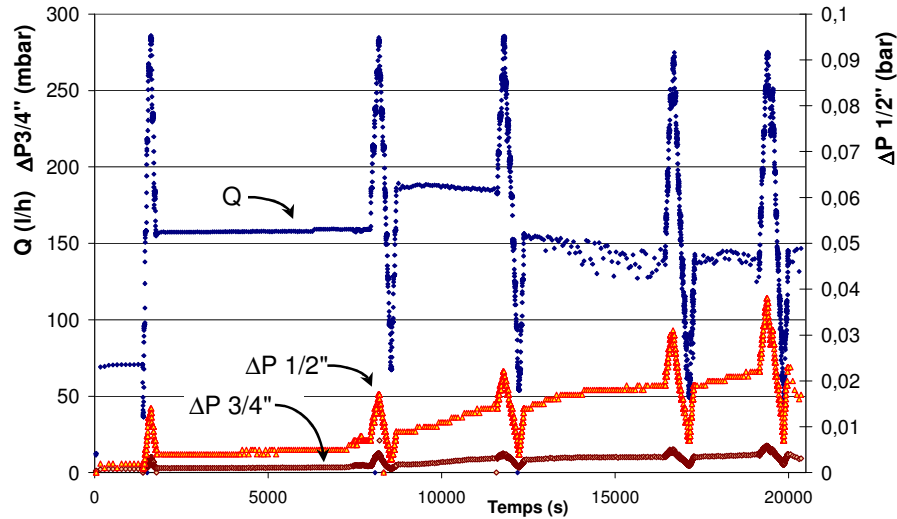


Figure 2.4-2 : Evolution du débit et des pertes de charge dans chaque conduite au cours d'un essai

Les pics de débit et de pressions différentielles qui apparaissent sur cette Figure 2.4-2 correspondent aux étapes 4 décrites dans le protocole expérimental. Le déroulement de l'une de ces étapes 4 est détaillé sur la Figure 2.4-3, sur laquelle sont tracées les courbes d'évolution du débit volumique, des températures moyennes, et des pertes de charge dans chaque conduite au cours du temps. On vérifie tout d'abord que la température moyenne dans chaque conduite reste bien constante au cours de cette étape.

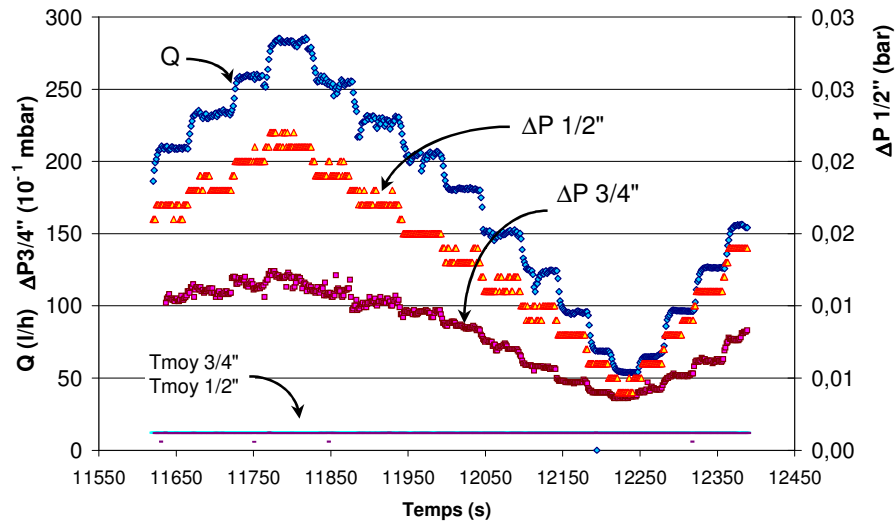


Figure 2.4-3 : Evolution de la température, du débit et de la perte de charge au cours de l'étape 4 du protocole expérimental

Ensuite, lorsque l'on fait varier le débit, les pertes de charge dans chaque conduite varient également. Elles sont d'autant plus importantes que le débit est important. Ce type de données nous permettra, par la suite, de tracer l'évolution de la perte de charge en fonction du débit pour différentes températures et, par conséquent, différentes concentrations en cristaux.

Les valeurs retenues pour les débits et pertes de charge sont les valeurs moyennes obtenues au milieu de chaque plateau.





## Méthode d'exploitation des données expérimentales

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, nos dispositif et protocole expérimentaux nous permettent d'accéder à des mesures de pertes de charge et de débit en fonction de la température. Ce chapitre explicite une méthode de détermination des propriétés rhéologiques des coulis à partir des données expérimentales. L'application de cette méthode sera ensuite détaillée dans la partie 3 pour nos résultats expérimentaux.

### 1. Mise en équation

On considère un fluide en écoulement dans une conduite cylindrique. Les données dont nous disposons sont le débit  $Q$  et la perte de pression  $\Delta P$  que ce fluide subit sur une longueur de conduite  $L$ . Le comportement rhéologique du fluide est inconnu, mais est *a priori* non-newtonien. Pour le déterminer, nous cherchons à exprimer, en fonction des valeurs accessibles expérimentalement, la contrainte de cisaillement  $\tau$  en fonction de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ .

#### 1.1. Bilans locaux de masse et de quantité de mouvement

Dans le cas général, les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement s'écrivent respectivement sous la forme des équations Eq. 2.5-1 et Eq. 2.5-2.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad \text{Eq. 2.5-1}$$

$$\rho \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\nabla [P \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}] - \rho \mathbf{g} \quad \text{Eq. 2.5-2}$$

Où  $\mathbf{I}$  représente la matrice identité et  $\boldsymbol{\tau}$  le tenseur des contraintes.

En définissant la pression modifiée  $\mathcal{P}$  par :  $\mathcal{P} = P + \rho gh$ , l'Eq. 2.5-2 peut se réécrire :

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla [\boldsymbol{\tau}] - \nabla \mathcal{P} \quad \text{Eq. 2.5-3}$$

Nous faisons alors les hypothèses simplificatrices suivantes :

- Régime stationnaire ;
- Ecoulement laminaire ;
- Régime établi.

### 1.2. Cas d'une conduite horizontale

Dans le cas d'une conduite circulaire horizontale, et en coordonnées cylindriques, l'équation de conservation de la quantité de mouvement se projette sur les différents axes selon les équations Eq. 2.5-4, Eq. 2.5-5 et Eq. 2.5-6.

$$e_r : -\frac{\partial P}{\partial r} + \rho g_r = 0 \quad \text{Eq. 2.5-4}$$

$$e_\theta : -\frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial \theta} + \rho g_\theta = 0 \quad \text{Eq. 2.5-5}$$

$$e_z : -\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz}) = 0 \quad \text{Eq. 2.5-6}$$

Les équations Eq. 2.5-4 et Eq. 2.5-5 expriment que, dans les directions orthogonales à celle de l'écoulement, le gradient de pression est uniquement lié à l'effet de la pesanteur dans le fluide. Or, la conduite étant horizontale et de faible rayon, on peut considérer que cet effet est négligeable et que la pression varie uniquement dans la direction de l'écoulement.

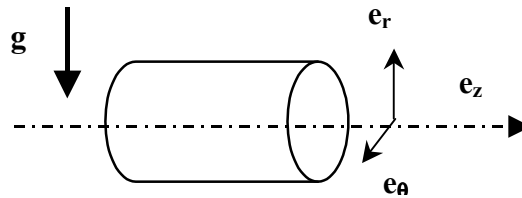


Figure 2.5-1 : Cas d'une conduite horizontale

L'équation Eq. 2.5-6 quant à elle, fait le lien entre la perte de pression linéaire dans la conduite et la contrainte de cisaillement  $\tau_{rz}$ .

### 1.3. Cas d'une conduite verticale

Dans le cas d'une conduite verticale, la pesanteur s'exerce selon la direction de l'écoulement. La projection de l'équation Eq. 2.5-3 selon les trois directions de l'espace aboutit aux équations Eq. 2.5-7, Eq. 2.5-8 et Eq. 2.5-9, présentées ci-après.

$$e_r : \frac{\partial P}{\partial r} = 0 \quad \text{Eq. 2.5-7}$$

$$e_\theta : -\frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial \theta} = 0 \quad \text{Eq. 2.5-8}$$

$$e_z : -\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz}) = 0 \quad \text{Eq. 2.5-9}$$

Ainsi, le gradient de pression est nul selon les directions perpendiculaires aux lignes de courant. Eq. 2.5-9 peut se réécrire en faisant réapparaître la contribution de la pesanteur sous la forme de l'Eq. 2.5-10.

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial z} + \rho g\right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz}) = 0 \quad \text{Eq. 2.5-10}$$

Lorsque le fluide est au repos dans la conduite, la pression varie selon les lois de l'hydrostatique et la pression différentielle est égale au poids de la colonne de fluide considérée.

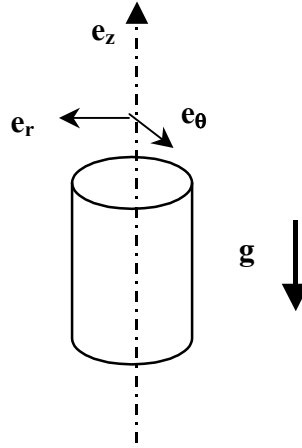


Figure 2.5- 2 : Cas d'une conduite verticale

#### 1.4. Intégration

Par intégrations successives des équations Eq. 2.5-6 ou Eq. 2.5-9 selon  $z$  puis  $r$ , on déduit la relation liant la perte de pression sur une longueur  $L$  à la contrainte de cisaillement. Cette relation est donnée par l'équation Eq. 2.5-11.

$$\tau = \frac{D\Delta\mathcal{P}}{4L} \frac{r}{R} = \tau_w \frac{2r}{D} \quad \text{et} \quad \tau_w = \frac{D\Delta\mathcal{P}}{4L} \quad \text{Eq. 2.5-11}$$

La contrainte de cisaillement au sein de la conduite s'exprime en fonction de la contrainte de cisaillement à la paroi ( $\tau_w$ ).

La vitesse de cisaillement, quant à elle, est liée au gradient de vitesse local dans le fluide en écoulement. Elle s'exprime par :  $\dot{\gamma} = -\frac{du_z}{dr}$ .

D'autre part, par définition, le débit volumique s'exprime par:  $Q = \int_A u(r) dA = \bar{U} \cdot \left(\frac{\pi D^2}{4}\right)$ . En

intégrant par parties cette relation et en introduisant l'expression de la contrainte de cisaillement donnée par l'Eq. 2.5-11, le débit volumique s'exprime alors en fonction de la contrainte de cisaillement et de la vitesse de cisaillement sous la forme de l'équation Eq. 2.5-12.

$$\frac{8Q}{\pi D^3} = \frac{1}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \tau^2 \dot{\gamma} d\tau \quad \text{Eq. 2.5-12}$$

C'est la relation de Rabinovitch, valable pour tous les fluides dont le comportement ne dépend pas du temps.

Pour obtenir une expression de la vitesse de cisaillement à la paroi, notée  $\dot{\gamma}_w$ , la méthode consiste à dériver l'Eq. 2.5-12 par rapport à  $\tau_w$ . Le résultat de ce calcul est donné par l'Eq. 2.5-13.

$$\dot{\gamma}_w = \frac{8\bar{U}}{D} \left[ \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \ln(\frac{8\bar{U}}{D})}{d \ln(\frac{D\Delta P}{4L})} \right] \quad \text{Eq. 2.5-13}$$

De manière à simplifier l'écriture, on introduit  $\Gamma_w = \frac{8\bar{U}}{D}$ , ainsi que le paramètre  $n'$  défini par

$$n' = \frac{d \ln(\frac{D\Delta P}{4L})}{d \ln(\frac{8\bar{U}}{D})} = \frac{d \ln(\tau_w)}{d \ln(\Gamma_w)}. \text{ On obtient alors l'expression de la vitesse de cisaillement à}$$

la paroi qui sera retenue par la suite, en fonction de la vitesse débitante (Eq. 2.5-14) ou en fonction du débit volumique (Eq. 2.5-15).

$$\dot{\gamma}_w = \frac{8\bar{U}}{D} \left( \frac{3n'+1}{4n'} \right) = \Gamma_w \left( \frac{3n'+1}{4n'} \right) \quad \text{Eq. 2.5-14}$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{32Q}{\pi D^3} \left( \frac{3n'+1}{4n'} \right) \quad \text{Eq. 2.5-15}$$

Les relations Eq. 2.5-11 et Eq. 2.5-15 nous permettent ainsi d'exprimer contrainte et vitesse de cisaillement à la paroi en fonction de la perte de charge et du débit volumique. Il apparaît alors un paramètre  $n'$ , dont la valeur est donnée par la pente de la courbe représentant  $\ln(\frac{D\Delta P}{4L}) = F[\ln(\Gamma_w)]$ .

Il est aisé de démontrer que ce paramètre  $n'$  est égal à l'indice d'écoulement (Chapitre 1.2) que l'on retrouve dans l'expression des lois de comportement rhéologique des fluides, dans le cas de fluides newtonien ou de fluides obéissant à une loi puissance.  $n = n'$

Dans le cas d'un fluide de Bingham, l'indice d'écoulement  $n$  vaut 1. L'expression de  $n'$  est donnée par l'Eq 2.5-16.

$$n' = \frac{1 - \frac{4}{3} \frac{\tau_0}{\tau_w} + \frac{1}{3} \left( \frac{\tau_0}{\tau_w} \right)^4}{1 - \left( \frac{\tau_0}{\tau_w} \right)^4} \quad \text{Eq. 2.5-16}$$

Nous disposons donc d'une méthode simple pour le déterminer, lorsque l'on a accès aux débit et perte de charge d'un écoulement en conduite cylindrique.

## 2. Tracé de rhéogrammes

Le rhéogramme d'un fluide représente, comme nous l'avons vu au Chapitre 1.2, la contrainte de cisaillement exercée sur un fluide en fonction de la vitesse de cisaillement engendrée par cette contrainte.

Nous présentons dans ce paragraphe comment calculer les contrainte et vitesse de cisaillement d'un fluide en écoulement en conduite cylindrique à partir de données expérimentales telles que la perte de charge et le débit.

La contrainte de cisaillement à la paroi ( $\tau_w$ ) ne dépend pas de la loi de comportement rhéologique du fluide. Elle est obtenue à partir de la mesure de perte de charge grâce à l'Eq. 2.5-11.

La vitesse de cisaillement à la paroi ( $\dot{\gamma}_w$ ) s'exprime quant à elle en fonction du débit volumique ou de la vitesse débitante moyenne ( $\bar{U}$ ). Son expression dépend de la loi de comportement rhéologique à laquelle obéit le fluide. Dans le cas d'un fluide newtonien en régime laminaire, elle s'écrit :  $\Gamma_w = \frac{8\bar{U}}{D}$ .

Pour les autres types de comportement rhéologique, son expression est déterminée en introduisant la loi de comportement rhéologique choisie dans l'équation de Rabinovitch (Eq. 2.5-12).

Le Tableau 2.5-1 fournit l'expression du débit en conduite cylindrique et de la contrainte de cisaillement pariétale pour quatre lois rhéologiques couramment utilisées.

Fluide	Loi rhéologique	Expression de $8Q/\pi D^3 = 2\bar{U}/D$	$\dot{\gamma}_w$
Newtonien	$\tau = \mu \dot{\gamma}$	$\frac{\tau_w}{4\mu}$	$\Gamma_w$
Ostwald de Waele	$\tau = k \dot{\gamma}^n$	$\frac{n}{1+3n} \left( \frac{\tau_w}{k} \right)^{\frac{1}{n}}$	$\left( \frac{3n+1}{4n} \right) \Gamma_w$
Bingham	$\tau = \tau_0 + \mu_0 \dot{\gamma}$ ( $\tau > \tau_0$ )	$\frac{\tau_w}{4\mu_0} \left( 1 - \frac{4}{3} \frac{\tau_0}{\tau_w} + \frac{1}{3} \left( \frac{\tau_0}{\tau_w} \right)^4 \right)$	$\left( \frac{3n'+1}{4n'} \right) \Gamma_w$
Herschel-Buckley	$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$ ( $\tau > \tau_0$ )	$\frac{n}{1+3n} \left( \frac{\tau_w - \tau_0}{k} \right)^{\frac{1}{n}} \left( 1 - \frac{1}{2n+1} \frac{\tau_0}{\tau_w} - \frac{2n}{(2n+1)(n+1)} \left( \frac{\tau_0}{\tau_w} \right)^2 - \frac{2n^2}{(2n+1)(n+1)} \left( \frac{\tau_0}{\tau_w} \right)^3 \right)$	$\left( \frac{3n'+1}{4n'} \right) \Gamma_w$

Tableau 2.5-1 : Expression des paramètres utiles à l'étude rhéologique en fonction de la loi utilisée

Ainsi, nous avons un moyen de calculer les contrainte et vitesse de cisaillement pariétales en fonction des données expérimentales pour les différents modèles de comportement rhéologique.

Nous sommes alors capables de tracer les rhéogrammes des fluides étudiés. Ceux-ci permettent alors d'obtenir les valeurs des paramètres rhéologiques intervenant dans la loi de comportement (viscosité apparente, consistance, contrainte seuil,...) (cf. Chapitre 1.2).

Par exemple, dans le cas particulier d'un fluide Bingham, les viscosité plastique et contrainte seuil peuvent être déterminées à partir du graphe représentant la contrainte de cisaillement à la

paroi  $\tau_w = \frac{D}{4} \frac{\Delta P}{L}$  en fonction de la vitesse de cisaillement  $\Gamma_w = \frac{8\bar{U}}{D}$ .

Dans le cas où  $\left(\frac{\tau_0}{\tau_w}\right) \ll 1$ , on obtient une droite de pente égale à  $\mu_0$ , et d'ordonnée à l'origine

$$\frac{4}{3} \tau_0.$$

### 3. Calcul de pertes de charge

De manière générale, on différencie les pertes de charge singulières et régulières définies ci-dessous.

- Les pertes de charge singulières sont engendrées par des variations géométriques de la conduite (coudes, rétrécissements, élargissements de conduite, pompes, etc...). Elles sont caractérisées par un coefficient de perte de charge singulière  $K$ , et s'expriment sous la forme de l'Eq. 2.5-17.

$$\Delta P = K \frac{\rho U^2}{2} \quad \text{Eq. 2.5-17}$$

- Les pertes de charge régulières sont liées à l'énergie perdue par frottement visqueux du fluide avec les parois de la conduite. Elles sont donc proportionnelles à la longueur de conduite parcourue par le fluide. Elles s'expriment en fonction d'un coefficient de perte de charge linéaire  $\lambda$ , sous la forme de l'Eq. 2.5-18.

$$\Delta P = \lambda \frac{L}{D} \frac{\rho U^2}{2} \quad \text{Eq. 2.5-18}$$

Le coefficient  $\lambda$  est calculé de manière exacte dans le cas d'un écoulement laminaire. Les équations Eq. 2.5-19 et Eq. 2.5-20 donnent les expressions de ce coefficient pour un écoulement laminaire d'un fluide newtonien et d'un fluide de Bingham respectivement.

$$\lambda = \frac{64}{\text{Re}} \quad \text{Eq. 2.5-19}$$

$$\lambda = \frac{64}{\text{Re}} \left[ 1 + \frac{Bm}{6} - \frac{Bm^4}{3\lambda^3 \text{Re}^3} \right] \quad \text{Eq. 2.5-20}$$

Ces expressions font intervenir le nombre de Reynolds ( $\text{Re}$ ) et le nombre de Bingham ( $Bm$ ). Or le nombre de Reynolds fait intervenir la viscosité dynamique du fluide, bien définie dans le cas d'un fluide newtonien uniquement. Pour les autres types de comportements rhéologiques, on exprime le nombre de Reynolds en fonction d'une viscosité apparente, de

l'indice d'écoulement ou encore de la consistance du fluide, comme indiqué dans le Tableau 2.5-2.

Fluide	Expression du Reynolds
Newtonien	$Re = \frac{\rho \bar{U} D}{\mu}$
Ostwald de Waele	$Re = 8^{1-n} \left( \frac{4n}{3n+1} \right)^n \frac{\rho \bar{U}^{2-n} D^n}{k}$
Bingham	$Re = \frac{\rho \bar{U} D}{\mu_0}$
Herschel-Buckley	$Re = 8^{1-n} \left( \frac{4n}{3n+1} \right)^n \frac{\rho \bar{U}^{2-n} D^n}{k}$

Tableau 2.5-2 : Expression du nombre de Reynolds pour différents modèles de comportement rhéologique

Si l'écoulement est turbulent, il faut faire appel à des relations semi-empiriques telles que celle de Blasius pour un fluide newtonien (Eq. 2.5-21), valable en écoulement turbulent lisse.

$$\lambda = 0,316 Re^{-1/4} \quad \text{Eq. 2.5-21}$$

#### 4. Conclusion

Lors de l'écoulement d'un fluide en conduite cylindrique, les mesures du débit et des pertes de charge permettent :

- 1- d'estimer graphiquement l'indice d'écoulement du fluide ;
- 2- d'émettre une hypothèse quant à la loi rhéologique adapté pour décrire le comportement du fluide ;
- 3- de tracer le rhéogramme de ce fluide connaissant sa loi de comportement.





## PARTIE 3 : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Chapitre 3.1 : Cristallisation et écoulement en conduites horizontales_____	<b>109</b>
1- Ecoulement d'un coulis en cours de cristallisation ou de fusion.....	109
2- Détermination de la teneur en particules solides.....	114
3- Régimes d'écoulement.....	118
4- Conclusions.....	120
Chapitre 3.2 : Comportement rhéologique des coulis de glace en conduite horizontale_____	<b>123</b>
1- Choix d'un modèle de comportement rhéologique.....	123
2- Rhéogrammes des coulis de glace de HYCOOL-25.....	127
3- Discussion.....	128
Chapitre 3.3 : Comportement rhéologique des coulis d'hydrates de TBAB en conduite horizontale_____	<b>129</b>
1- Choix d'un modèle de comportement rhéologique.....	129
2- Rhéogrammes des coulis d'hydrates de TBAB.....	132
3- Influence de la teneur en particules .....	134
4- Discussion.....	138
Chapitre 3.4 : Interprétation des résultats expérimentaux_____	<b>141</b>
1- Viscosité apparente.....	141
2- Contrainte seuil.....	145
3- Interactions entre particules.....	147
4- Phénomène de stratification.....	151
5- Profils de vitesse.....	154
Chapitre 3.5 : Comparaison des résultats expérimentaux avec la littérature____	<b>157</b>
1- Cas des coulis de glace.....	157
2- Cas des coulis d'hydrates de TBAB.....	159



## Cristallisation et écoulement en conduites horizontales

Dans la partie précédente, nous avons décrit le dispositif expérimental permettant de caractériser le comportement rhéologique de suspensions.

Nous présentons dans un premier temps les premières observations générales concernant le comportement des suspensions en cours de cristallisation, et justifions la méthode de détermination de la fraction massique en particules solides.

### 1. Écoulement d'un coulis en cours de cristallisation ou de fusion

Comme décrit dans le protocole expérimental (Chapitre 2.4), la cristallisation d'une solution est provoquée par une diminution de sa température, ce qui nous permet de nous placer dans le domaine thermodynamique d'existence des cristaux de glace ou d'hydrates. Ainsi, au cours d'un essai, la concentration en particules ne peut être maîtrisée que par la température de consigne imposée au fluide circulant dans la double enveloppe du générateur de coulis. Tant que l'on apporte du froid à la solution, la cristallisation se produit et la concentration en particules augmente.

#### 1.1. Evolution de la température

La seule source froide du dispositif expérimental est la paroi du générateur de coulis. Le fluide circule ensuite à travers une pompe et une conduite, isolées thermiquement. L'objectif est de maintenir une concentration en cristaux constante le long de la boucle.

Comme nous l'avons vu précédemment, la boucle de mesure est jalonnée de sondes de température Pt100. Dans le cas où les deux conduites sont disposées horizontalement et en série, la répartition de ces sondes en fonction de la distance parcourue est représentée sur la Figure 3.1-1. La sonde T1 est plongée dans le générateur de coulis, les autres affleurent aux parois des conduites. Cette répartition des sondes de température nous permet de suivre l'évolution de la température du fluide le long de son trajet dans la boucle.

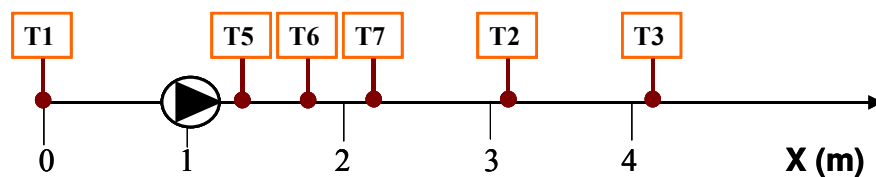


Figure 3.1-1 : Répartition des sondes de température le long de la boucle de mesure

Les Figure 3.1-2 et Figure 3.1-3 représentent l'évolution de la température du fluide en fonction de la distance parcourue dans les cas de HYCOOL-25 et d'une solution aqueuse de TBAB. Les courbes en tirets sont obtenues avec une solution liquide. Les courbes pointillées représentent les résultats obtenus avec des suspensions de cristaux solides. La légende précise la température ( $T_1$ ) de la solution liquide ou la fraction massique en solide du coulis. Dans chaque cas, la figure de gauche représente l'évolution de la température en fonction de la

distance parcourue ; et la figure de droite la différence de température entre le point considéré et la température  $T_1$ .

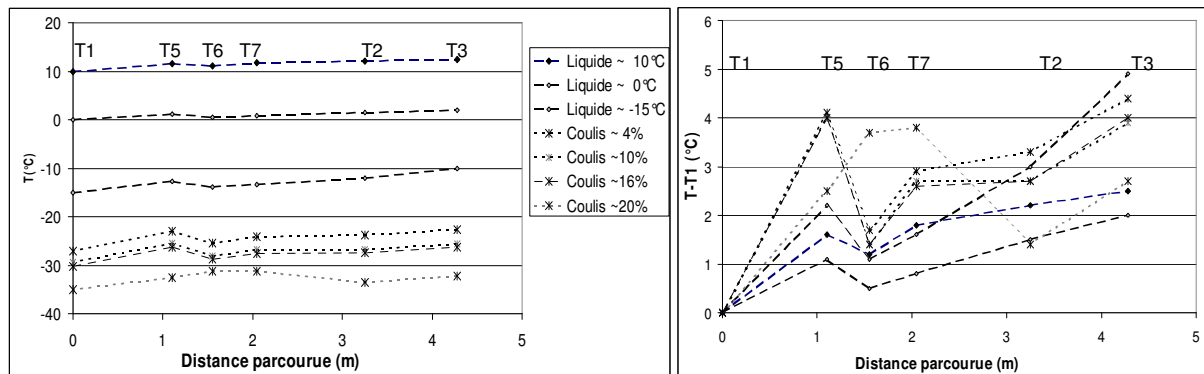


Figure 3.1-2 : Evolution de la température de HYCOOL en fonction de la distance parcourue

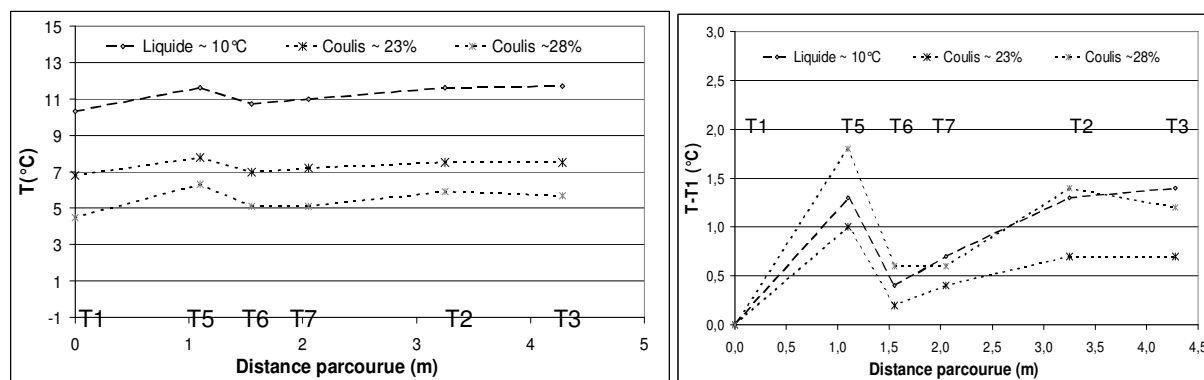


Figure 3.1-3 : Evolution de la température de TBAB 15% en fonction de la distance parcourue

Les observations générales sont les suivantes :

- ❑ La pompe apporte de l'énergie thermique au fluide : on observe une augmentation très importante de la température entre les sondes de températures  $T_1$  et  $T_5$ . La température chute ensuite entre les sondes  $T_5$  et  $T_6$ . On peut alors s'interroger sur la validité de la mesure de température  $T_5$ , la sonde étant placée à proximité du moteur de pompe, source de chaleur.
- ❑ A partir de  $T_6$ , la température du fluide augmente progressivement en fonction de la distance parcourue. Ceci traduit une isolation thermique imparfaite du dispositif. On peut alors imaginer que la concentration en particules du coulis diminue au cours de son parcours dans la boucle. Ainsi, il est nécessaire de s'appuyer sur des mesures de température effectuées au plus près de la conduite considérée pour apprécier au mieux la composition du coulis qui la traverse.

### 1.2. Performances de la pompe

La Figure 3.1-4 représente le débit volumique, mesuré par le débitmètre Coriolis, en fonction de la fréquence de rotation imposée à la pompe à engrenages dont nous disposons. Ce tracé est effectué pour différentes solutions.

Ainsi, le débit évolue quasiment linéairement avec la fréquence de rotation, ce qui signifie que le volume de fluide déplacé par la pompe à chacune de ses rotations ne dépend pas de sa vitesse de rotation, mais uniquement de la nature du fluide à transporter.

Les performances de la pompe sont également reportées dans le Tableau 3.1-1.

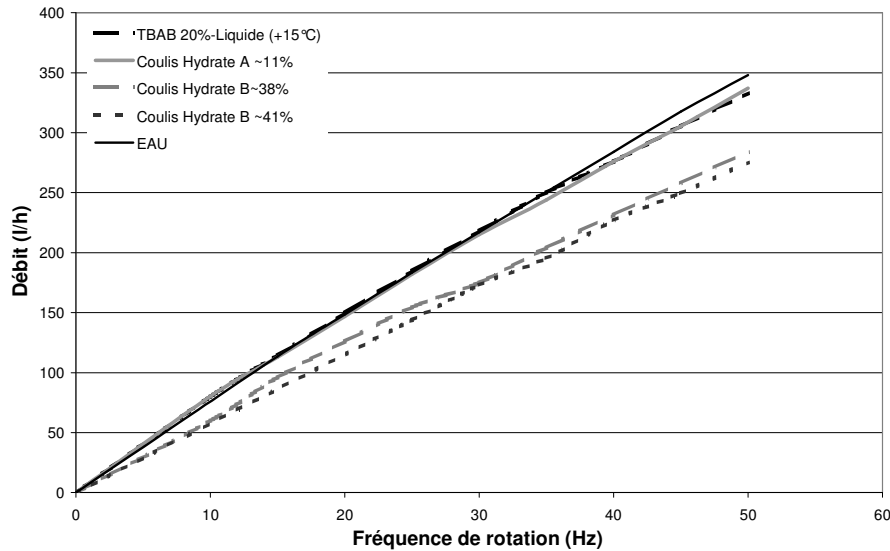


Figure 3.1-4 : Influence du fluide transporté sur les performances de la pompe

Fluide	Eau	Eau+TBAB 20% Liquide	Coulis d'hydrate A $X_H \sim 11\%$	Coulis d'hydrate B $X_H \sim 38\%$	Coulis d'hydrate B $X_H \sim 41\%$
Volume de fluide entraîné par tour (l/tr)	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Tableau 3.1-1 : Performances de la pompe en fonction de la nature du fluide.

En fonctionnement optimal, avec un liquide peu visqueux tel que l'eau liquide, la pompe à engrenages dont nous disposons déplace à chaque tour un volume de fluide de 2 ml. Dans le cas où le fluide transporté est une suspension très chargée en particules, les performances de la pompe chutent de manière non négligeable. Ainsi, pour un coulis contenant une fraction massique en hydrates de l'ordre de 40%, on observe une chute du débit volumique de 20%.

### 1.3. Cristallisation/Dissociation d'un coulis d'hydrates de TBAB

Comme nous l'avons vu précédemment, la perte de charge mesurée sur les conduites cylindriques est d'autant plus importante que la teneur en cristaux est importante, pour une vitesse de rotation de la pompe donnée.

La Figure 3.1-5 présente l'évolution du débit volumique (courbe pleine avec motifs en étoiles) et de la perte de charge (courbe pointillée avec motifs en triangles) sur une conduite horizontale de 3/4" au cours de la cristallisation et de la fusion d'un coulis d'hydrate de TBAB. Au cours de cet essai, la fréquence de rotation de la pompe est maintenue constante et égale à 2400 tr/min. La température de consigne (représentée en trait plein) diminue pendant

environ 50 minutes de 10°C à -4°C. Elle augmente ensuite jusqu'à 20°C en 50 minutes environ. La courbe pleine avec des motifs triangulaires, représente alors la température mesurée au sein du générateur de coulis ( $T_1$ ).

Au cours d'un tel essai, on peut distinguer 4 domaines, nommés I, II, III et IV sur la Figure 3.1-5.

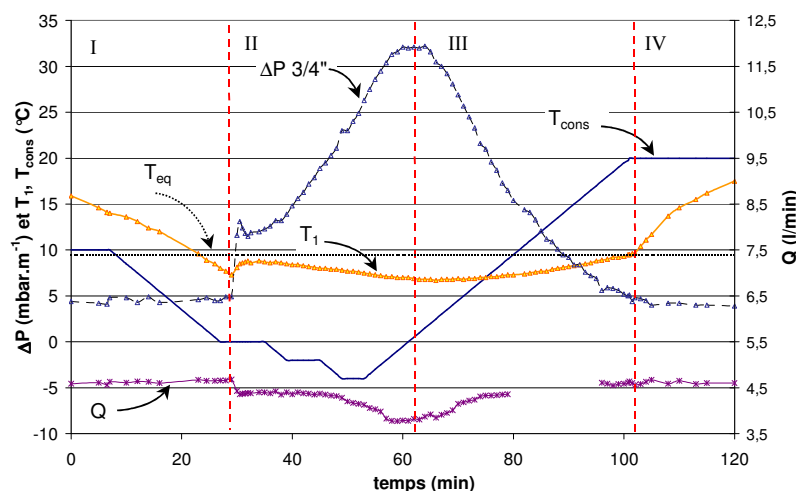


Figure 3.1-5 : Evolution du débit et de la perte de charge mesurée sur une conduite horizontale ( $D=3/4''$  - TBAB20% -  $f=40\text{Hz}$ )

#### ❑ Domaine I

La température de la solution de TBAB liquide passe de 16°C à 7°C. Alors que la température théorique de cristallisation des hydrates de TBAB est de 9,6°C pour cette concentration initiale, la solution reste liquide et connaît une surfusion d'environ 2,6°C d'amplitude. Dans cette zone, le débit et la perte de charge restent constants.

#### ❑ Domaine II

Les premiers hydrates cristallisent. La cristallisation est mise en évidence, d'une part, par un saut de la température  $T_1$ , et d'autre part, par une augmentation brutale de la perte de charge mesurée. Le débit, quant à lui, chute brusquement de 6%. Cette évolution brutale du débit et de la perte de charge peut s'interpréter par le phénomène de surfusion. En effet, lorsque la solution quitte son état métastable et cristallise, la quantité de cristaux qui apparaissent simultanément est d'autant plus élevée que la surfusion a été importante. On observe alors une discontinuité de la teneur en cristaux.

La cristallisation se poursuit progressivement au cours de la phase II : la perte de charge augmente tandis que le débit volumique diminue. Pour la plus haute teneur en hydrates (~20%) obtenue au cours de cet essai, le débit volumique a chuté de 20% par rapport à sa valeur initiale alors que la perte de charge a été multipliée par 7,5.

En fin de phase II, afin de maîtriser la cristallisation des hydrates, la température de consigne est d'abord maintenue constante, puis augmentée régulièrement. La cristallisation

des hydrates est alors ralentie puis stoppée. Perte de charge et débit atteignent alors leurs extrema respectifs.

### ❑ **Domaine III**

Les hydrates de TBAB se dissocient peu à peu dans cette zone au fur et à mesure que la température du fluide circulant dans la double enveloppe du réacteur augmente. La fraction massique en cristaux passe donc de ~20% à 0%. La température de la solution dans le réacteur augmente progressivement jusqu'à la température d'équilibre (9,6°C). en effet, la vitesse de remontée en température est suffisamment lente pour que les phases liquide et solide soient toujours à l'équilibre thermodynamique. La perte de charge diminue progressivement pour revenir à sa valeur initiale. Le débit volumique revient lui aussi progressivement à sa valeur initiale. Au cours de la disparition des cristaux d'hydrates, le fluide devient de plus en plus facile à transporter.

### ❑ **Domaine IV**

Tous les hydrates de TBAB ont été dissociés. La solution est à nouveau uniquement liquide. L'augmentation de température de 9,7°C à 17°C, n'a aucun effet détectable sur la perte de charge et le débit mesurés, qui restent constants.

#### 1.4. Cristallisation d'une solution HYCOOL-25

La Figure 3.1-6 présente les évolutions de la température, de la perte de charge et du débit pour une solution de HYCOOL-25. La fréquence de rotation de la pompe est fixée à 1800 tr/min. Un zoom a été réalisé sur la transition entre les zones I et II.

Comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre 2.2), la cristallisation d'une solution HYCOOL-25 se produit sans surfusion. Ainsi, les premiers cristaux de glace apparaissent dès que la température de la solution atteint -25°C. Le coulis s'enrichit ensuite progressivement en cristaux. Contrairement au cas des hydrates de TBAB, perte de charge et débit évoluent alors de manière continue.



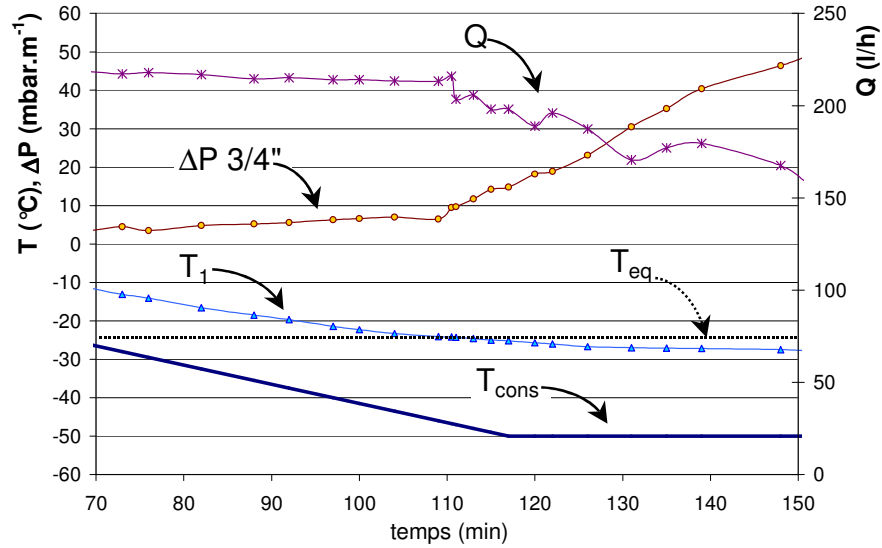


Figure 3.1-6 : Evolution des différents paramètres mesurés à l'apparition des cristaux de glace

## 2. Détermination de la teneur en particules solides.

Dans notre cas, la teneur en particules solides est imposée par l'avancement de la cristallisation. La détermination précise de la teneur en particules pose alors certaines difficultés. Nous avons choisi d'estimer la teneur en particules dans la suspension à l'aide d'une mesure de température et de la loi des moments. Dans le paragraphe suivant, ce choix est discuté en s'appuyant sur une description des méthodes couramment employées.

### 2.1. Méthode des moments

Une première méthode de détermination de la teneur en solide est basée sur une mesure de température. Pour utiliser cette méthode, on suppose que les phases solide et liquide sont à l'équilibre thermodynamique. La composition de la phase liquide est alors directement liée à la température du coulis, puisqu'il s'agit de la température d'équilibre liquide/solide. Un bilan de matière permet ensuite de calculer la quantité de cristaux formée. Cette méthode est aussi appelée « méthode des moments » car elle consiste à faire le rapport des longueurs de deux segments lorsque l'on considère le diagramme d'équilibre liquide/solide (Eq. 3.1-1).

$$x_g = \frac{|x_l - x_0|}{|x_s - x_l|} = \frac{LM}{LS} \quad \text{Eq. 3.1-1}$$

Les Figure 3.1-7a et b illustrent cette méthode des moments, respectivement dans le cas où le solide formé par cristallisation est de la glace (de concentration en additif nulle) ou dans le cas où des hydrates cristallisent. La teneur en TBAB de l'hydrate, notée  $x_N$ , dépend alors du nombre d'hydratation de l'hydrate formé et, par conséquent, de sa structure.

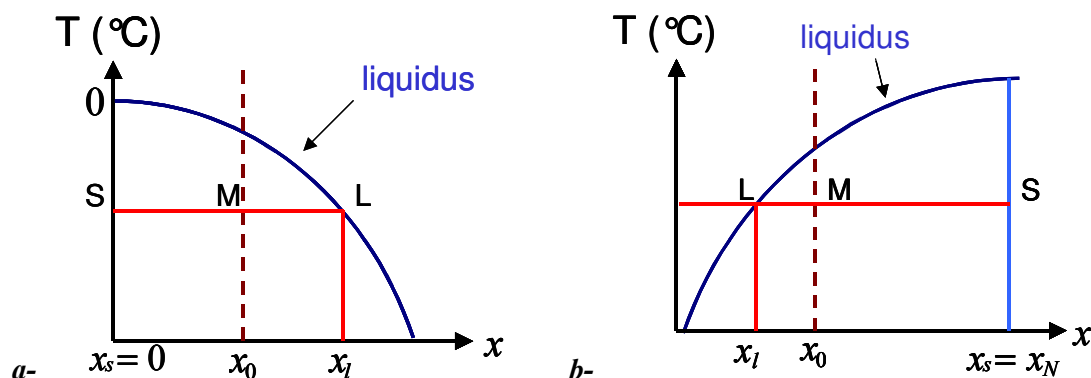


Figure 3.1-7 : Principe de la méthode des moments a- cas de la glace, b- cas des hydrates de TBAB

Cette méthode est peu précise dans le cas où nous nous plaçons dans une zone du diagramme d'équilibre solide/liquide pour laquelle la température varie peu, même pour d'importantes quantités de solide formées.

## 2.2. Influence de la stratification

Le prélèvement depuis le générateur de coulis vers la boucle est réalisé depuis le haut du générateur. Dans le cas où il existe une stratification au sein de ce générateur, le fluide prélevé peut ne pas être représentatif de la composition moyenne du coulis. La composition du coulis effectivement prélevé, puis mis en circulation dans la boucle, ne peut alors plus être estimée à partir d'une simple mesure de température.

Afin de vérifier la composition du fluide en circulation dans la boucle de mesure, nous avons réalisé des prélèvements directement sur la boucle, en sortie de pompe. La composition des échantillons prélevés a ensuite été déterminée par des mesures d'indices de réfraction sur le mélange fondu et à température ambiante.

Les courbes d'étalonnage pour les mélanges {HYCOOL-25+eau} et {TBAB+eau} ont été présentées dans le chapitre 2.1 (respectivement sur les Figure 2.1-1 et Figure 2.1-3).

Les résultats obtenus sont les suivants :

### ➤ Coulis d'hydrates de TBAB :

Les indices de réfraction mesurés sont constants au cours du temps. La composition moyenne du fluide en circulation dans la boucle reste égale à la concentration initiale de la solution.

### ➤ Coulis de glace :

La composition de l'échantillon prélevé varie avec le temps. On obtient souvent un indice de réfraction de l'échantillon inférieur à celui de la solution initiale. Ceci signifie que le fluide circulant dans la boucle contient, en moyenne, plus d'eau que HYCOOL-25. On en déduit qu'il y a bien un phénomène de stratification dans le générateur de coulis en fonctionnement avec un coulis de HYCOOL-25. La glace, moins dense que la solution liquide de formate de potassium, a tendance à remonter vers le haut du générateur de coulis. Le prélèvement s'effectue alors dans la zone la plus riche en glace.

La Figure 3.1-8 représente, schématiquement, la distribution de concentration en glace susceptible d'être obtenue dans le générateur de coulis.

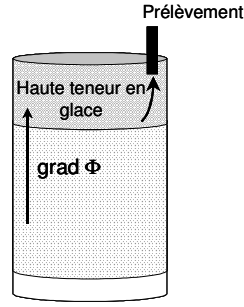


Figure 3.1-8 : Influence du point de prélèvement sur la composition du coulis.

### 2.3. Correction de la teneur en glace

Afin de tenir compte de ce prélèvement non représentatif de la composition moyenne de la solution, nous proposons de corriger le calcul de la fraction massique en glace. Cette correction consiste à prendre en compte une fraction massique en glace supplémentaire. Celle-ci est directement donnée par la mesure de la quantité d'eau supplémentaire dans l'échantillon prélevé.

En effet, la mesure de l'indice de réfraction donne la fraction massique supplémentaire en eau  $x_{sup}$  dans le mélange {HYCOOL-25+eau}. En considérant que cette fraction massique en eau est due à la fusion de la glace en excès par rapport à l'équilibre solide/liquide,  $x_{sup}$  est aussi la fraction massique en glace supplémentaire par rapport à la valeur donnée par l'équilibre thermodynamique.

La fraction massique effective est donnée par l'Eq. 3.1-2. L'Eq. 3.1-3 est la formule permettant d'obtenir la fraction volumique effective en glace dans la boucle.

$$x_{eff} = x_{eq}(T) + x_{sup} \quad \text{Eq. 3.1-2}$$

$$\Phi_{eff} = \frac{x_{eff}}{x_{eff} + \frac{\rho_s}{\rho_l}(1 - x_{eff})} \quad \text{Eq. 3.1-3}$$

### 2.4. Mesure de la masse volumique

Une autre méthode couramment employée pour déterminer la composition de suspensions liquide/solide est basée sur la mesure de sa masse volumique. Cette mesure est donnée, entre autres, par les débitmètres Coriolis. Ainsi, connaissant les masses volumiques du coulis ( $\rho_{coulis}$ ), et de chaque phase ( $\rho_l$  et  $\rho_s$ ), la fraction volumique en cristaux est donnée par l'Eq. 3.1-4.

$$\Phi = \frac{\rho_{coulis} - \rho_l}{\rho_s - \rho_l} \quad \text{Eq. 3.1-4}$$

### ❑ Cas des coulis d'hydrates de TBAB

La Figure 3.1-9 présente l'évolution de la masse volumique des coulis d'hydrates de TBAB en fonction de la température et de la concentration initiale de la solution. Les écarts relatifs obtenus pour une fraction volumique en particules  $\Phi = 0,30$  sont présentés dans le Tableau 3.1-2 pour différentes concentrations initiales. Les variations de masse volumique sont donc trop faibles pour être détectées avec précision par le débitmètre Coriolis, même si la précision théorique sur la mesure de masse volumique est de  $\pm 0,03\%$ . La mesure de la masse volumique des coulis d'hydrates de TBAB ne peut donc pas être utilisée pour estimer sa teneur en particules.

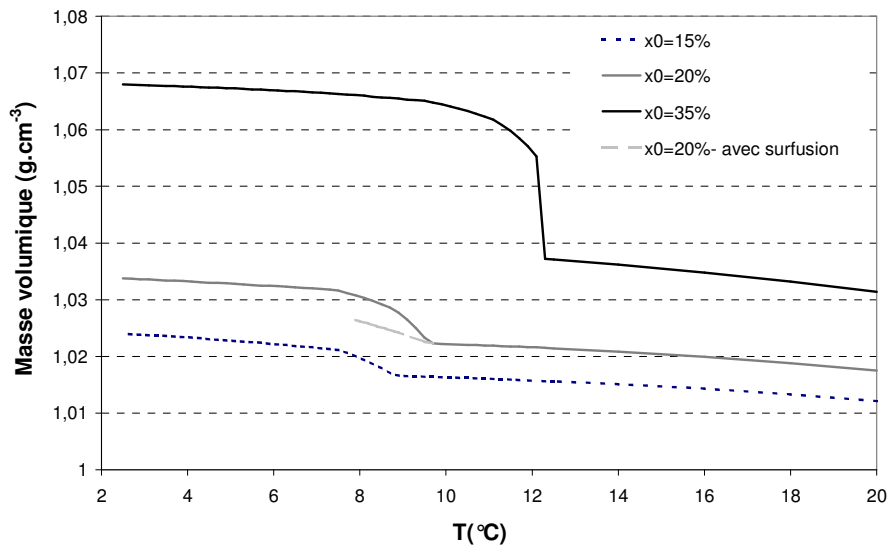


Figure 3.1-9 : Masse volumique théorique d'un coulis de TBAB en fonction de la température et de sa concentration initiale

$X_0$	15%	20%	25%	30%	35%
$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{\max}$	1,2%	1,1%	0,6%	1,7%	1,1%

Tableau 3.1-2 : Variation relative de la masse volumique des coulis de TBAB ( $\Phi = 0,30$ )

### ❑ Cas des coulis de glace de HYCOOL-25

La Figure 3.1-10 présente l'évolution de la masse volumique d'une solution HYCOOL-25 en fonction de sa température. L'écart relatif maximal de masse volumique, obtenu entre une solution liquide à  $-25^\circ\text{C}$  et un coulis de glace à  $-35^\circ\text{C}$ , vaut 2,4%. Encore une fois, les variations de masse volumique sont couvertes par les fluctuations de mesure. La masse volumique du coulis de glace ne sera donc pas utilisée pour estimer la teneur en particules du coulis.

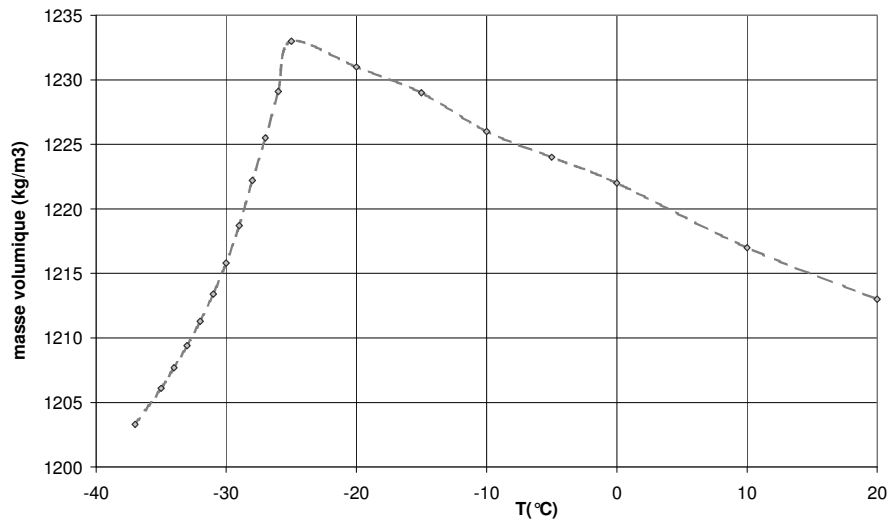


Figure 3.1-10 : Evolution de la masse volumique d'une solution de HYCOOL-25

### 3. Régimes d'écoulement

L'étude rhéologique des fluides par une méthode d'écoulement en conduite est adaptée si l'on se place en régime d'écoulement laminaire. En effet, dans ce cas, les pertes de charge sont liées à la vitesse moyenne de l'écoulement de manière exactes. L'objet de ce paragraphe est de déterminer l'influence de la présence de particules sur la transition laminaire/turbulent.

#### 3.1. Cas des solutions liquides

Dans le cas de l'écoulement de solutions liquides de TBAB, pour des concentrations initiales inférieures ou égales à 35% massique, et quelle que soit leur température, on observe la transition laminaire/turbulent, pour des vitesses moyennes différentes suivant le diamètre de la conduite, mais correspondant à des nombres de Reynolds de l'ordre de 1200.

La Figure 3.1-11 met en évidence le phénomène de transition laminaire/turbulent pour des différents liquides en écoulement dans la conduite de diamètre  $\frac{3}{4}$ ". La transition vers le régime turbulent a lieu pour des vitesses moyennes de l'ordre de  $0,35 \text{ m.s}^{-1}$ .

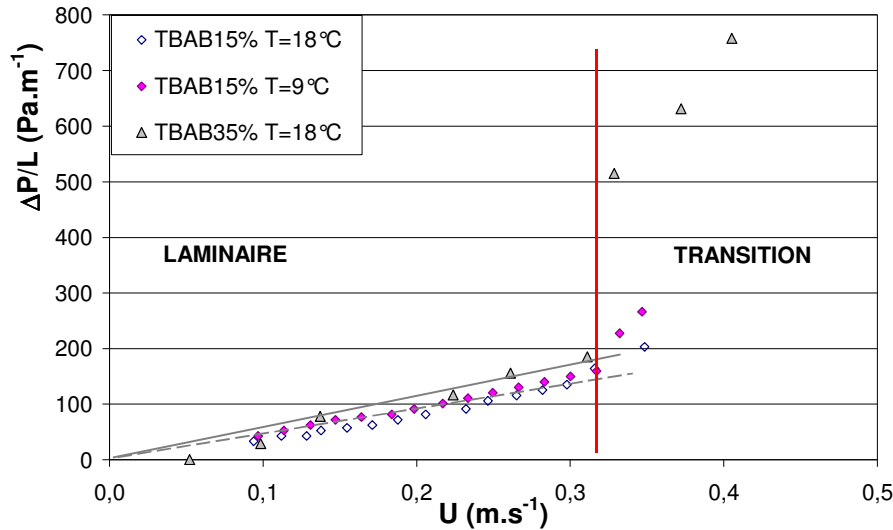


Figure 3.1-11 : Observation de la transition laminaire/turbulent pour des liquides

Il est à noter qu'avec les solutions de TBAB 50%, on reste en régime laminaire jusqu'à des vitesses moyennes de  $0,5 \text{ m.s}^{-1}$  dans la conduite  $\frac{3}{4}$  pouce.

### 3.2. Influence de la présence des particules solides

Ce phénomène de transition est encore observé pour des suspensions très peu concentrées en particules solides, dont la viscosité est peu différente de la viscosité de la phase liquide seule. C'est ce qui est mis en évidence sur la Figure 3.1-12, obtenue avec une solution de TBAB 20% dont la fraction volumique en hydrate de type A est de l'ordre de 0,05.

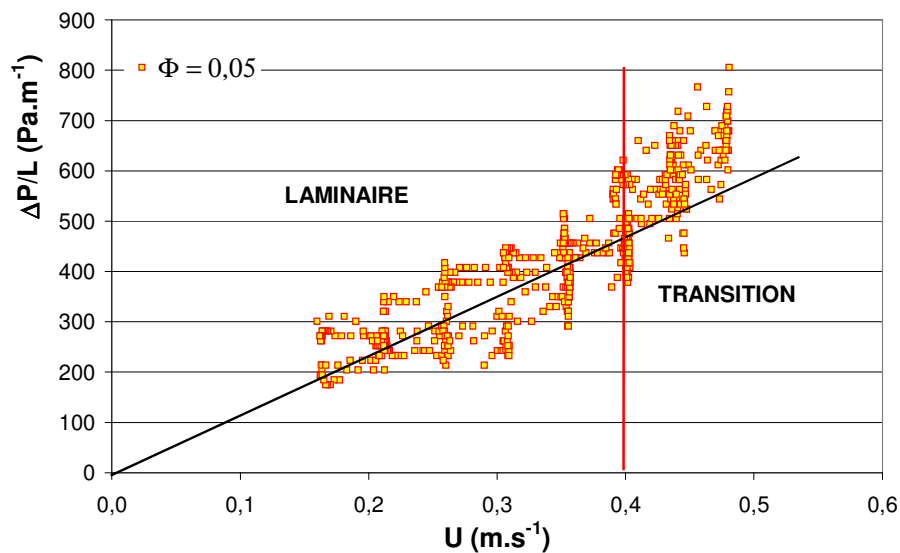


Figure 3.1-12 : Observation de la transition laminaire/turbulent pour une suspension peu concentrée ( $\Phi \approx 0,05$ )

La vitesse moyenne de transition laminaire/turbulent observée dans ce cas est de l'ordre de  $0,4 \text{ m.s}^{-1}$ . La suspension est donc stabilisée, même si la quantité de cristaux en suspension faible.

Dans le cas de suspensions concentrées, la transition laminaire/turbulent n'est plus observée pour la gamme de débits accessibles. En effet, les suspensions concentrées présentant des effets visqueux plus importants, cette transition est déplacée vers des vitesses débitantes plus élevées. Pour des vitesses débitantes identiques, les suspensions concentrées ont des nombres de Reynolds beaucoup plus faibles que les liquides seuls.

La Figure 3.1-13 présente le comportement d'un coulis d'hydrate de TBAB de type B obtenu avec une solution de TBAB 20%. Ce coulis, de fraction volumique en cristaux de l'ordre de 0,27, s'écoule dans la conduite  $\frac{3}{4}$ ". On n'observe plus alors de transition vers la turbulence sur la gamme de vitesses moyennes étudiées.

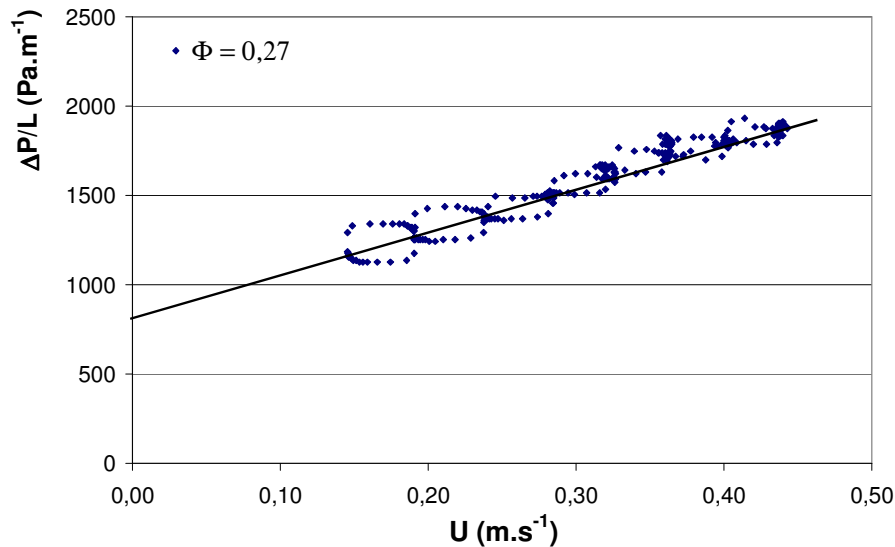


Figure 3.1-13 : Cas d'une suspension concentrée ( $\Phi \approx 0,27$ )

#### 4. Conclusions

Le débit volumique observé au cours de la cristallisation d'un coulis de glace ou d'hydrates diminue au fur et à mesure que la suspension s'enrichit en cristaux, pour une vitesse de rotation de la pompe donnée. Ceci est lié à une diminution des performances de la pompe à engrenages avec des fluides visqueux.

La perte de charge mesurée sur une section droite de conduite semble très sensible à la teneur en cristaux de la suspension. Elle est d'autant plus élevée que cette dernière est importante.

Le phénomène de surfusion entraîne la cristallisation rapide d'une quantité non négligeable de cristaux d'hydrates. Cette discontinuité de la teneur en cristaux est responsable de discontinuités dans les variations de la perte de charge et du débit.

Dans le cas des coulis de glace de Hycool et des coulis d'hydrates de TBAB, la mesure de la masse volumique du coulis ne permet pas d'estimer avec précision la teneur en cristaux solides de la suspension.

La stratégie adoptée pour évaluer la composition du coulis est la suivante :

- Mesure des températures d'entrée et sortie de la conduite, et calcul d'une température moyenne ;

- Calcul de la concentration en solide à l'équilibre thermodynamique (loi des moments) ;
- Ajustement de cette concentration dans le cas des coulis de glace à l'aide d'une mesure d'indice de réfraction.

Enfin, la présence de particules solides au sein du fluide porteur entraîne une stabilisation de l'écoulement. En effet, la transition laminaire/turbulent n'est plus observée lors de l'écoulement de suspensions chargées en particules. Ceci s'interprète par une augmentation des effets visqueux et une diminution du nombre de Reynolds de l'écoulement.

Ce phénomène de « retard » de la transition à la turbulence est généralement observé pour des fluides non newtonien. Ainsi, par exemple, pour des fluides de Bingham, la transition à la turbulence à lieu à des nombres de Reynolds d'autant plus importants que la contrainte seuil de cisaillement est importante. Ceci est représenté sur la Figure 3.1-14, issue de Schetz et Fuhs (1999). Le nombre de Reynolds critique est d'autant plus élevé que le nombre

d'Hedström ( $He = \frac{\rho \tau_0 D^2}{\mu_0^2}$ ) est grand.

Nombre de Reynolds  
de transition laminaire/turbulent

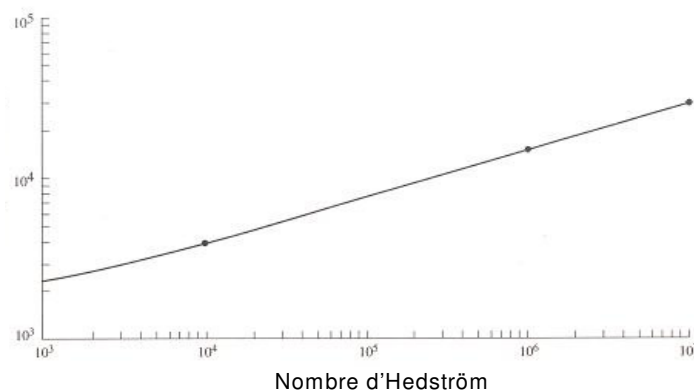


Figure 3.1-14 : Evolution du nombre de Reynolds critique en fonction du nombre d'Hedström pour une suspension modélisée comme un fluide de Bingham (Schetz et al. 1999)





## Comportement des coulis de glace en conduite horizontale

Le chapitre précédent nous a permis de comprendre de manière générale le comportement d'un coulis en cours de cristallisation, et d'expliciter une méthode de détermination de la teneur en particules solides en tout point de la conduite.

Ce chapitre cherche à décrire le comportement rhéologique des coulis en fonction de la fraction volumique en particules solides.

### 1. Choix d'un modèle de comportement rhéologique

Le protocole expérimental décrit au chapitre 2.4, permet d'obtenir pour différentes teneurs en solides, des mesures de pertes de charge en fonction du débit volumique imposé. Nous explicitons ici la démarche adoptée afin de déduire de ces mesures le comportement rhéologique des coulis.

#### 1.1. Données expérimentales « brutes »

La Figure 3.2-1 présente l'évolution de la perte de charge en fonction de la vitesse moyenne du fluide dans la conduite lors de l'écoulement d'un coulis de Hycool-25. Les pertes de charge mesurées sur la conduite de  $\frac{3}{4}$  pouce de diamètre sont représentées avec des carrés. Les triangles représentent les résultats obtenus avec la conduite de  $\frac{1}{2}$  pouce. Dans la mesure où les conduites sont installées en série sur notre dispositif expérimental, la conservation du débit impose que les vitesses moyennes de passage dans la conduite de plus petit diamètre sont plus importantes que dans la plus grande. La légende fournit les valeurs des fractions volumiques en glace correspondantes.

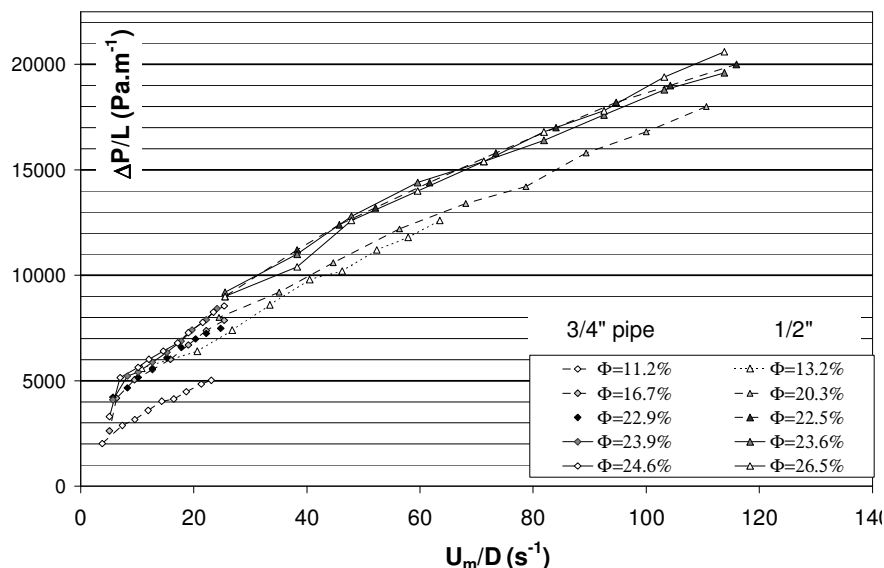


Figure 3.2-1 : Evolution de la perte de charge en fonction de la vitesse débitante pour des coulis de glace de Hycool-25, pour différentes fractions volumiques en glace et dans deux conduites de diamètres différents ( $\frac{3}{4}$ '' et  $\frac{1}{2}$ '').

Une première observation est alors que ces courbes ne passent pas par l'origine si l'on cherche à les extrapoler jusqu'à  $U_m = 0$  de manière monotone, c'est-à-dire en conservant la même pente.

Or, pour un fluide newtonien en écoulement laminaire, la perte de charge en conduite horizontale varie linéairement avec la vitesse débitante de la manière exprimée par l'Eq. 3.2-1.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{32\mu\bar{U}}{D} \quad \text{Eq. 3.2-1}$$

Une première observation est alors que ces courbes ne passent pas par l'origine si l'on cherche à les extrapoler jusqu'à  $U_m = 0$  de manière monotone, c'est-à-dire en conservant la même pente. Il est alors clair que le comportement de ces coulis n'est pas newtonien. Il nous faut donc chercher un modèle de comportement rhéologique adapté à ces résultats expérimentaux.

### 1.2. Indice d'écoulement

Le choix d'un modèle de comportement rhéologique doit être réalisé de manière à décrire le comportement d'un fluide de manière la plus réaliste possible. Il s'avère que celui n'est pas unique. La Figure 3.2-2 met en évidence la difficulté du choix d'un modèle de comportement lorsque les points expérimentaux ne couvrent qu'une gamme réduite de vitesses de cisaillement. En effet, les modèles de fluide de Bingham et d'Ostwald de Waele par exemple, peuvent se superposer dans un certain domaine de vitesses de cisaillement, et en particulier lorsque l'on s'éloigne du domaine de très faibles vitesses de cisaillement. Nous cherchons donc à déterminer un modèle qui décrit au mieux le comportement observé dans les conditions accessibles expérimentalement.

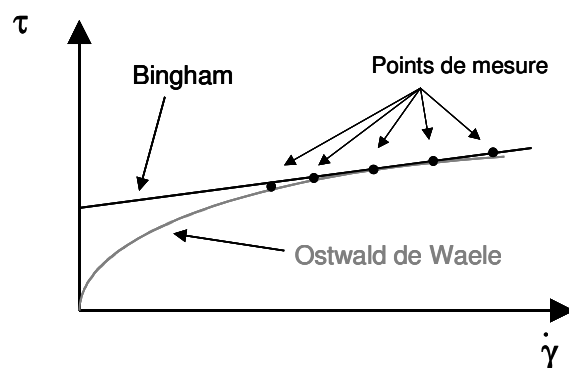


Figure 3.2-2 : Choix d'un modèle rhéologique à partir des données expérimentales

Dans un premier temps, nous cherchons à déterminer quel est l'indice d'écoulement de nos fluides. Pour ce faire, nous employons la méthode décrite dans le chapitre 2.5. La Figure 3.2-3 représente l'évolution des logarithmes de  $D\Delta P/(4L)$  et de  $8\bar{U}/D$ .

Les pentes de ces courbes fournissent alors la valeur de l'indice de l'écoulement.

Ainsi, pour toutes les concentrations en cristaux de glace étudiées, les indices d'écoulement des coulis sont compris entre 0,45 et 0,50. Les indices d'écoulement obtenus à partir des mesures effectuées sur la conduite de diamètre  $\frac{3}{4}$  pouce sont légèrement supérieurs à ceux obtenus avec la conduite de diamètre  $\frac{1}{2}$  pouce.

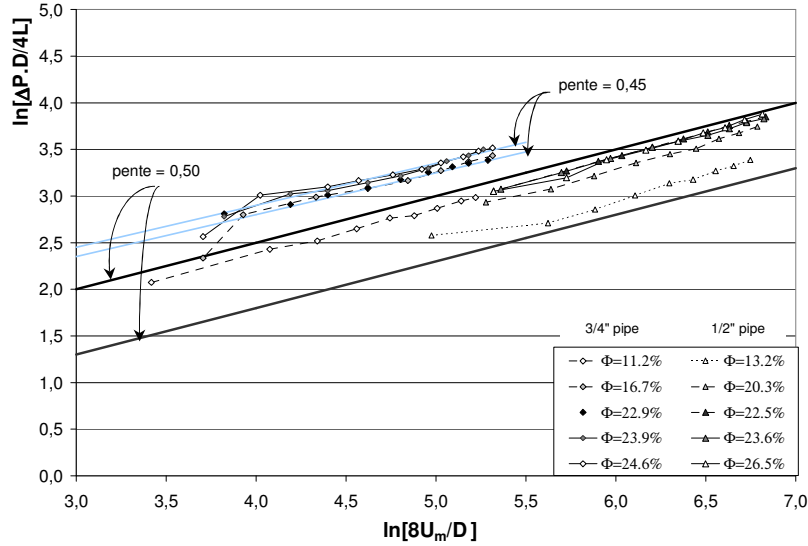


Figure 3.2-3 : Détermination graphique de l'indice de l'écoulement.

Il semblerait alors que les coulis de glace soient alors plutôt des fluides rhéofluidifiants, qui voient donc leur viscosité apparente diminuer lorsque l'intensité du cisaillement augmente. Ce comportement rhéofluidifiant est légèrement plus important dans la conduite de plus gros diamètre, c'est à dire pour des vitesses de cisaillement plus faibles.

### 1.3. Vitesse et contrainte de cisaillement

Nous l'avons, vu dans le chapitre 2.5, le bilan de quantité de mouvement permet d'exprimer la contrainte de cisaillement à la paroi d'une conduite cylindrique, quel que soit le comportement rhéologique du fluide sous la forme de l'Eq. 3.2-2 .

$$\tau_w = \frac{D\Delta P}{4L} \quad \text{Eq. 3.2-2}$$

L'expression de la vitesse de cisaillement à la paroi dépend quant à elle du comportement rhéologique du fluide. Dans le cas d'un fluide dont le comportement obéit à une loi puissance, ou une loi d'Herschel-Buckley, dont l'indice d'écoulement est différent de 1, elle s'exprime sous la forme de l'Eq. 3.2-3. (voir Chapitre 2.5)

$$\dot{\gamma}_w = \frac{8\bar{U}}{D} \left( \frac{3n+1}{4n} \right) \quad \text{Eq. 3.2-3}$$

Où  $n$  est l'indice de l'écoulement déterminé précédemment :

$$n = \frac{d \ln \left( \frac{D\Delta P}{4L} \right)}{d \ln \left( \frac{8\bar{U}}{D} \right)} = \frac{d \ln(\tau_w)}{d \ln \left( \frac{8\bar{U}}{D} \right)} \quad \text{Eq. 3.2-4}$$

### 1.4. Contrainte seuil

Afin de compléter la description du comportement rhéologique du fluide, on peut s'interroger sur la nécessité d'introduire ou pas une contrainte seuil de cisaillement. Pour ce faire, on propose de représenter la contrainte de cisaillement à la paroi en fonction de  $(\dot{\gamma}_w)^n$ . La Figure 3.2-4 présente les courbes obtenues. On obtient des courbes qui peuvent être représentées par des droites qui passent par l'origine. Ce qui signifie qu'il n'est pas nécessaire d'introduire une contrainte de cisaillement seuil pour décrire le comportement rhéologique des coulis de glace étudiés.

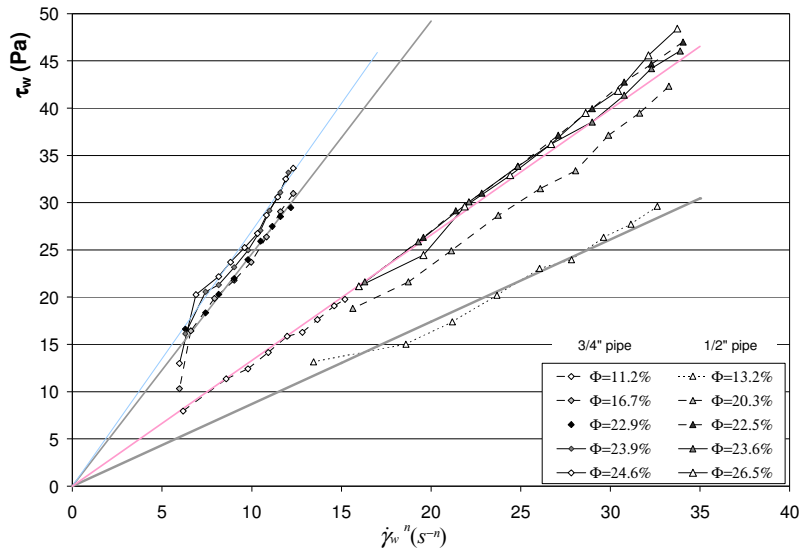


Figure 3.2-4 : Détermination graphique de la consistance  $k$  du fluide

### 1.5. Conclusion

Nous proposons alors d'adopter un modèle à deux paramètres de type «Ostwald de Waele » dont la loi rhéologique est donnée par l'Eq. 3.2-5 :

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad \text{Eq. 3.2-5}$$

Avec  $n$  l'indice d'écoulement et  $k$ , la consistance du fluide.

Alors que la consistance est un paramètre intrinsèque au fluide étudié, la viscosité apparente est, quant à elle, dépendante de la vitesse de cisaillement appliquée au coulis. En reportant sa définition générale (Eq. 3.2-6) dans l'Eq. 3.2-5, on obtient son expression (Eq. 3.2-7).

$$\tau = \mu(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad \text{Eq. 3.2-6}$$

$$\mu(\dot{\gamma}) = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Eq. 3.2-7}$$

## 2. Rhéogrammes des coulis de glace de HYCOOL-25

Nous avons choisi d'utiliser un modèle de type « Ostwald de Waele » pour décrire le comportement rhéologique des coulis de glace étudiés. Nous sommes alors en mesure d'exprimer les vitesse et contrainte de cisaillement de ces fluides (Eq. 3.2-2 et Eq. 3.2-3) et de tracer leurs rhéogrammes (Figure 3.2-5).

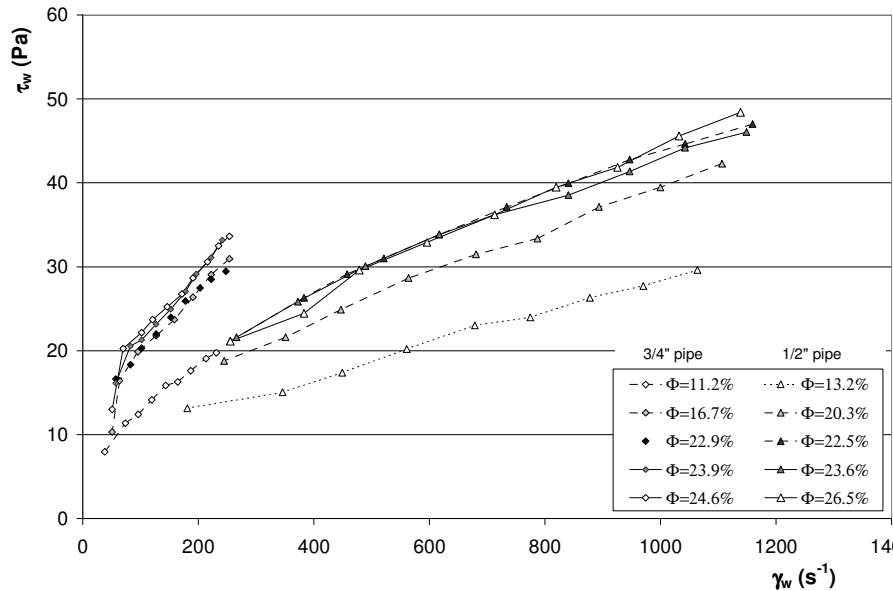


Figure 3.2-5 : Rhéogrammes des coulis de glace

Dans le cas d'un fluide de comportement de type « loi puissance », la relation de Rabinovitch permet d'exprimer la contrainte de cisaillement à la paroi en fonction de la vitesse débitante (Eq. 3.2-8) puis de la vitesse de cisaillement à la paroi (Eq. 3.2-9).

$$\tau_w = k \left( \frac{3n+1}{4n} \right)^n \left( \frac{8\bar{U}}{D} \right)^n \quad \text{Eq. 3.2-8}$$

$$\tau_w = k \dot{\gamma}_w^n \quad \text{Eq. 3.2-9}$$

Les valeurs obtenues pour les paramètres rhéologiques (consistance et indice d'écoulement) sont récapitulées dans le Tableau 3.2-1.

Conduite ½ pouce					
$\Phi$	13,2%	20,3%	22,5%	23,6%	26,5%
$k (\pm 0,02)$	0,87	1,20	1,36	1,33	1,36
$n (\pm 0,01)$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Conduite ¾ pouce					
$\Phi$	11,2%	16,7%	22,9%	23,9%	24,6%
$k (\pm 0,02)$	1,33	2,10	2,46	2,70	2,70
$n (\pm 0,01)$	0,50	0,45	0,45	0,45	0,45

Tableau 3.2-1 : Valeurs des paramètres rhéologiques des coulis de glace de HYCOOL-25

La Figure 3.2-6 présente alors l'évolution de la viscosité apparente calculée à partir des valeurs de la consistance en fonction de la vitesse de cisaillement, pour différentes fractions volumiques en glace. La figure de gauche concerne la conduite  $\frac{1}{2}$  pouce, et celle de droite la conduite  $\frac{3}{4}$  pouce.

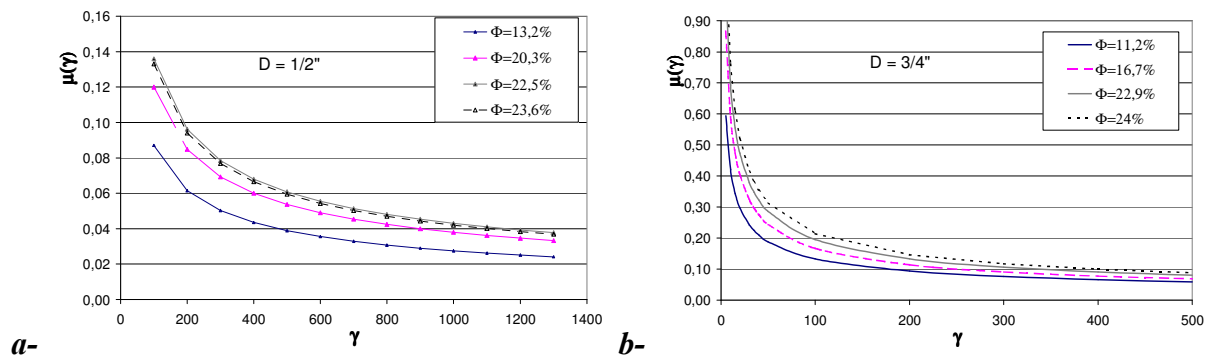


Figure 3.2-6 : Evolution de la viscosité apparente avec la vitesse de cisaillement a- Conduite  $\frac{1}{2}$  " ; b- Conduite  $\frac{3}{4}$  "

### 3. Discussion

Cette étude nous permet de décrire le comportement des coulis de glace de HYCOOL-25 à partir de lois puissance de type Ostwald de Waele. L'indice de l'écoulement et la consistance du fluide, dépendent non seulement de la fraction volumique en particules solides mais aussi du diamètre de la conduite. Ce comportement rhéofluidifiant a souvent été observé pour les coulis de glace. Nous pouvons, à titre d'exemple, faire référence aux travaux de ben Lakhdar (1998) dont quelques résultats ont été présentés dans le Chapitre 1.6. Une comparaison plus poussée de nos résultats avec ceux de la littérature est menée dans le Chapitre 3.5.

Ainsi, il n'est pas possible de raccorder les mesures réalisées sur les conduites de  $\frac{1}{2}$  pouce et  $\frac{3}{4}$  pouce. La nature de l'écoulement est alors dépendante du diamètre de la conduite. Cette différence peut s'interpréter par l'existence d'une fine couche de fluide ne contenant aucune particule au voisinage de la paroi, ou bien par des phénomènes de stratification. En effet, comme nous l'avons déjà évoqué, les vitesses de cisaillement sont moins importantes dans la conduite de plus grand diamètre pour un même débit. Les vitesses de cisaillement à la paroi sont toujours inférieures à  $300 \text{ s}^{-1}$ . Dans ces conditions, les effets d'inertie sont très faibles.

De plus, si l'on place du coulis de glace dans un bécier, au repos, on observe une stratification très rapide des cristaux qui se rassemblent pour former une couche à la surface supérieure.

Enfin, un phénomène de stratification a par ailleurs déjà été mis en évidence dans le générateur de coulis, à l'aide de mesures d'indice de réfraction (Chapitre 3.1). Le fluide prélevé dans la partie supérieure du générateur est en effet plus riche en glace que la moyenne.

## Comportement rhéologique des coulis d'hydrates de TBAB en conduite horizontale

Le chapitre précédent a présenté une méthode d'étude du comportement rhéologique des coulis de glace. Ce chapitre vise, quant à lui, à décrire le comportement des coulis d'hydrates de TBAB.

La démarche adoptée est la même que lors de l'étude des coulis de glace ; elle s'appuie encore une fois sur le Chapitre 2.5.

### 1. Choix d'un modèle de comportement rhéologique

#### 1.1. Données expérimentales « brutes »

Les essais expérimentaux, réalisés selon le protocole décrit au Chapitre 2.4, permettent d'obtenir, pour différents teneurs en solide, des mesures de pertes de charge en fonction du débit volumique imposé.

Les Figure 3.3-1a et b représentent l'évolution de la perte de charge linéaire, mesurée respectivement sur une conduite de  $\frac{3}{4}$  " et  $\frac{1}{2}$  ", en fonction de la vitesse moyenne du fluide. Les valeurs des fractions volumiques en particules sont données par la légende de chaque courbe. Ces mesures ont été réalisées avec une solution de TBAB de concentration initiale massique de 35%. Des courbes de même type, obtenues pour différentes concentrations initiales en TBAB, sont présentées dans l'Annexe 2.

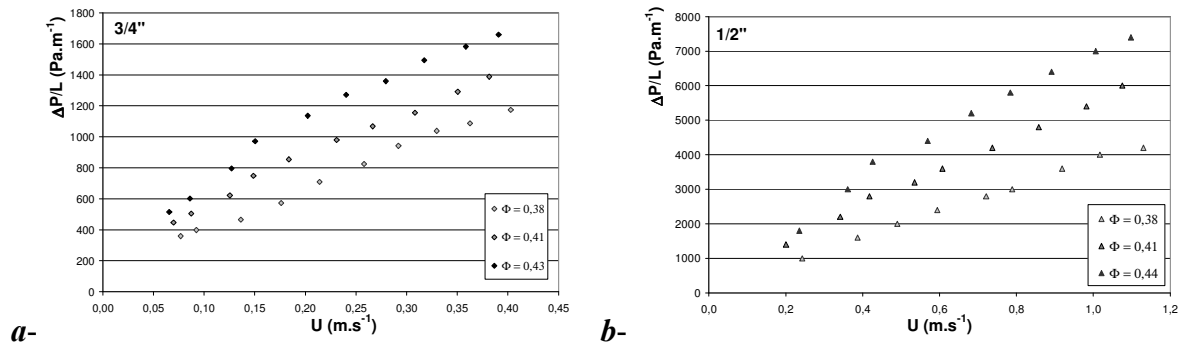


Figure 3.3-1 : Evolution de la perte de charge en fonction de la vitesse débitante pour un coulis d'hydrate de type A ( $x_0=0,35$ )

Les courbes obtenues peuvent être approchées par des droites qui, dans la plupart des cas, ne passent pas par l'origine du repère. Comme l'illustre la Figure 3.3-2, les mesures effectuées pourraient correspondre à un comportement de type Bingham ou d'Ostwald de Waele si les vitesses de cisaillement considérées sont supérieures à la vitesse de cisaillement pour laquelle le comportement du fluide d'Ostwald de Waele s'approche d'un comportement linéaire.



L'existence réelle d'une contrainte seuil ne peut être mise en évidence expérimentalement. En effet, nous ne sommes capables de faire des mesures que pour des vitesses moyennes d'écoulement non nulles.

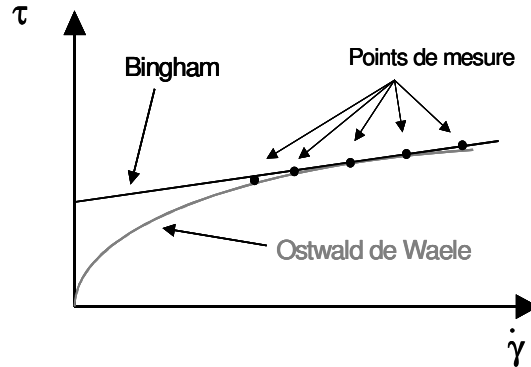


Figure 3.3-2 : Choix d'un modèle rhéologique à partir des résultats expérimentaux

Nous choisissons dans un premier temps de décrire nos coulis d'hydrates en introduisant une contrainte de cisaillement seuil, c'est-à-dire qu'il est nécessaire de leur appliquer une certaine contrainte minimale pour provoquer leur écoulement. Les coulis d'hydrate de TBAB se comportent alors comme des fluides de Bingham. La validité de cette hypothèse est discutée par la suite.

### 1.2. Indice d'écoulement

Le comportement rhéologique d'un fluide de Bingham est linéaire au-delà de la contrainte de cisaillement seuil (Eq. 3.3-1). Ainsi, l'indice d'écoulement est égal à 1.

$$\begin{cases} \tau - \tau_0 = \mu_0 \dot{\gamma} & \text{si } \tau > \tau_0 \\ \dot{\gamma} = 0 & \text{si } \tau < \tau_0 \end{cases} \quad \text{Eq. 3.3-1}$$

Afin de vérifier que ce modèle de fluide de Bingham est bien adapté pour les coulis d'hydrate de TBAB, c'est-à-dire que son indice d'écoulement vaut 1, nous traçons, comme indiqué dans le Chapitre 2.5 :

$$\ln\left(\frac{D(\Delta P - \Delta P_0)}{4L}\right) = F[\ln(\Gamma_w)] \quad \text{Eq. 3.3-2}$$

Où  $\Delta P_0$  est la pression différentielle critique, c'est-à-dire que la pression différentielle minimale à appliquer entre l'entrée et la sortie de la conduite pour observer un écoulement. Elle est obtenue graphiquement, par extrapolation des mesures expérimentales jusqu'à la vitesse nulle.

Les résultats obtenus pour une solution de TBAB de concentration massique 35% sont présentés sur la Figure 3.3-3. Les droites superposées aux points de mesure expérimentaux sont toutes de pentes égales à 1.

On vérifie ainsi que l'indice d'écoulement des coulis de TBAB peut être considéré comme égal à 1, quelle que soit la fraction volumique en hydrates considérée. Ceci nous permet alors de conforter notre hypothèse de comportement de type fluide de Bingham.

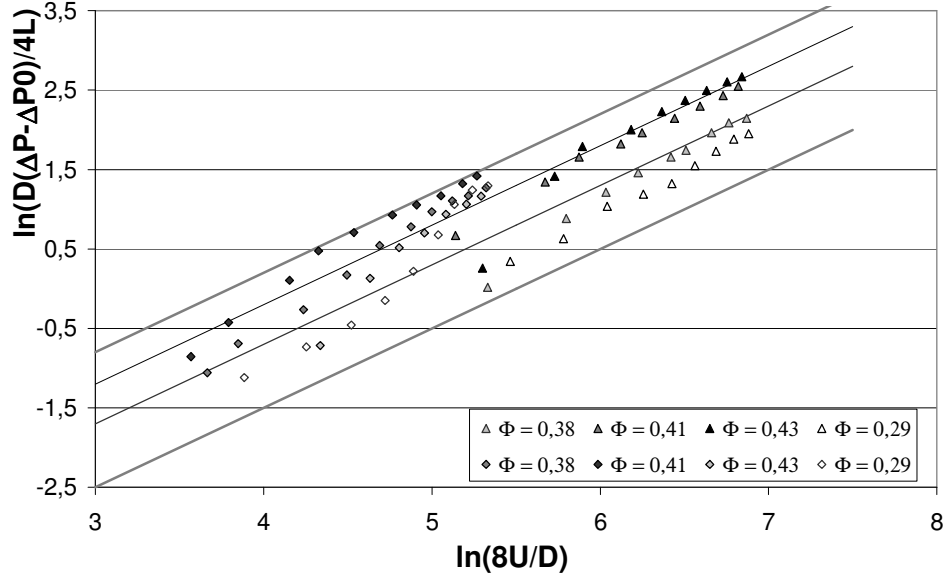


Figure 3.3-3 : Indice d'écoulement des coulils d'hydrates de TBAB ( $x_0=0,35$ )

Des courbes similaires, réalisées pour des solutions de TBAB de différentes concentrations initiales, sont fournies en Annexe 2.

Cette observation est vérifiée pour tous les coulils d'hydrates de TBAB testés. (Annexe 2).

Notons que ce modèle de fluide de Bingham a également été utilisé pour décrire le comportement rhéologique de certains coulils de glace. En particulier, Jensen *et al.* (référéncé par Ayel (2003)), ont observé l'apparition d'une contrainte seuil pour des fractions massiques en glace supérieures à 15%.

### 1.3. Vitesse et contrainte de cisaillement

Le modèle de comportement rhéologique étant choisi, nous sommes capables d'exprimer la vitesse et la contrainte de cisaillement à la paroi sous la forme des Eq. 3.3-3 et Eq. 3.3-4. L'Eq. 3.3-5 donne la relation entre ces deux grandeurs. La contrainte de cisaillement seuil est, quant à elle, liée à la pression différentielle seuil ( $\Delta P_0$ ) par l'Eq. 3.3-6.

$$\tau_w = \frac{D \Delta P}{4L} \quad \text{Eq. 3.3-3}$$

$$\dot{\gamma}_w = \Gamma_w + \frac{\tau_0}{3\mu_0} \quad \text{si } \tau_0 \ll \tau_w \quad \text{Eq. 3.3-4}$$

$$\mu_0 \dot{\gamma}_w = \tau_w \left[ 1 - \frac{4}{3} \frac{\tau_0}{\tau_w} + \frac{1}{3} \left( \frac{\tau_0}{\tau_w} \right)^4 \right] \quad \text{Eq. 3.3-5}$$

$$\tau_0 = \frac{3}{4} \left( \frac{D \Delta P_0}{4L} \right) \quad \text{Eq. 3.3-6}$$

## 2. Rhéogrammes des coulis d'hydrates de TBAB

### 2.1. Détermination des viscosité apparente et contrainte seuil

La Figure 3.3-4 présente des « pseudo » rhéogrammes (l'abscisse est  $\Gamma_w$  et non pas  $\dot{\gamma}_w$ ) des coulis d'hydrate de TBAB obtenus avec une solution de concentration initiale de 35% en masse.

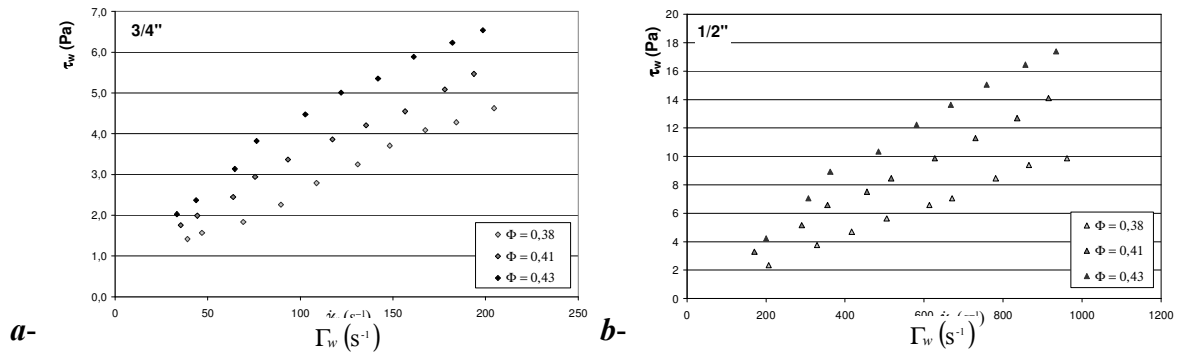


Figure 3.3-4 : "Pseudo"-rhéogrammes des coulis d'hydrates de TBAB

A partir de ce type de diagramme, il nous est possible de déterminer, par régression linéaire, une valeur de la viscosité apparente ainsi qu'une valeur de la contrainte de cisaillement seuil, en fonction de la fraction volumique en particules solides.

En effet, dans la mesure où  $\left(\frac{\tau_0}{\tau_w}\right) \ll 1$ , l'Eq. 3.3-5 se simplifie sous la forme de l'Eq. 3.3-7.

$$\tau_w = \frac{4}{3}\tau_0 + \mu_0 \dot{\gamma}_w \quad \text{Eq. 3.3-7}$$

Ainsi, pour un fluide de Bingham, lorsque l'on représente la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement à la paroi, la pente de la droite obtenue est la viscosité apparente du fluide. La contrainte de cisaillement seuil est donnée par l'ordonnée à l'origine (Figure 3.3-5). Nous insistons encore une fois sur le fait que cette contrainte seuil n'est pas déterminée expérimentalement par des essais de redémarrage, mais par extrapolation des mesures réalisées en écoulement.

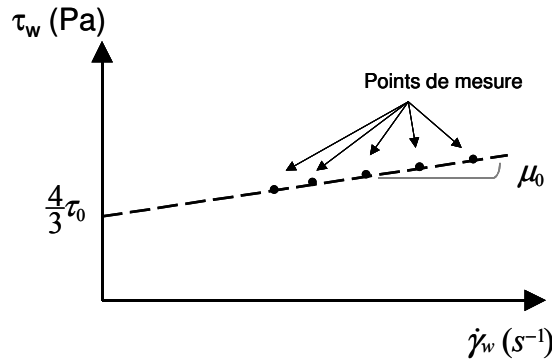


Figure 3.3-5 : Méthode de détermination d'une viscosité apparente et d'une contrainte seuil à partir des données expérimentales

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans le tableau de l'Annexe 3. Ce tableau fournit également les masses volumiques de la phase liquide et du coulis ainsi que la viscosité de la phase liquide en fonction de la concentration initiale de la solution et de la fraction volumique en cristaux d'hydrates.

## 2.2. Domaine de validité du modèle précédent

Les deux conditions nécessaires pour que l'Eq. 3.3-7 soit valide sont :

- **H1** : l'écoulement est laminaire ;
- **H2** :  $\left( \frac{\tau_0}{\tau_w} \right) \ll 1$  ;
- **H3** : l'écoulement est homogène.

Ceci nous amène à penser qu'il existe un domaine restreint de vitesses de cisaillement  $[\dot{\gamma}_{\min} ; \dot{\gamma}_{\max}]$  à l'intérieur duquel l'Eq. 3.3- décrit bien le comportement des coulis d'hydrates de TBAB.

Pour des vitesses de cisaillement inférieures à  $\dot{\gamma}_{\min}$ , l'hypothèse simplificatrice **H2** n'est plus valable. L'équation complète (Eq. 3.3-) doit permettre de décrire le comportement du fluide. Ce cas se présente plutôt pour des suspensions chargées en particules, pour lesquelles la contrainte de cisaillement seuil est importante. De plus, les performances de la pompe sont telles que, dans ce cas, on peut atteindre de plus faibles vitesses moyennes et, par conséquent, des vitesses de cisaillement moins importantes.

Pour des vitesses de cisaillement supérieures à  $\dot{\gamma}_{\max}$ , l'écoulement atteint le régime de transition laminaire/turbulent et l'hypothèse **H1** n'est plus vraie. L'Eq. 3.3-5 n'est alors plus adaptée pour décrire le comportement des coulis.

Ce cas se présente pour des coulis peu chargés en particules solides, et par conséquent peu visqueux. La transition à la turbulence débute alors à des vitesses moyennes suffisamment faibles pour être observée au cours des essais.

On peut alors observer une déviation des points de mesure correspondant aux vitesses de cisaillement les plus faibles, ou les plus élevées.

Le Tableau 3.3-1 présente les résultats relatifs aux domaines de validité de l'Eq. 3.3-7, en fonction de la concentration de la suspension en particules solides et de la concentration initiale de la solution.

On vérifie, par exemple avec les différentes solutions de TBAB 15% et de TBAB 35%, qu'au fur et à mesure que la teneur en particules solides augmente,  $\dot{\gamma}_{\min}$  augmente également.

D'autre part, pour les solutions de TBAB 20% et de TBAB 35%, on observe que la transition vers la turbulence est repoussée vers des vitesses moyennes de coulis plus importantes lorsque la teneur en particules solides de la solution augmente.

Solution initiale	$\Phi$ [-]	Conduite ¾ "		Conduite ½ "	
		$\dot{\gamma}_{\min}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\dot{\gamma}_{\max}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\dot{\gamma}_{\min}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\dot{\gamma}_{\max}$ [s <sup>-1</sup> ]
TBAB 15%	0,18	<50	>350	<100	>1200
TBAB 15%	0,24	<50	>350	<100	>1200
TBAB 15%	0,26	80	>350	<100	>1200
TBAB 15%	0,28	110	>350	400	>1200
TBAB 20%	0,05	<50	180	-	-
TBAB20%	0,40	<50	>200	-	-
TBAB 35%	0,29	<50	120	<200	610
TBAB 35%	0,38	<50	>200	<200	>1000
TBAB 35%	0,41	70	>200	<200	>1000
TBAB35%	0,43	80	>200	210	>1000

Tableau 3.3-1 : Domaine de validité de l'Eq. 3.3-7

Pour une meilleure évaluation des viscosités apparentes et contraintes seuil, il est alors préférable de considérer les points de mesure réalisés avec les vitesses de cisaillement importantes, en s'assurant tout de même que le régime d'écoulement reste laminaire.

### 3. Influence de la teneur en particules

Nous présentons tout d'abord l'ensemble des figures permettant de visualiser l'évolution des viscosités apparentes et des contraintes seuil en fonction de la teneur en particules. Chaque figure correspond à une concentration initiale en TBAB donnée. Les résultats obtenus sont commentés dans le paragraphe suivant.

#### 3.1. Evolution de la viscosité apparente avec la teneur en hydrates

Les Figure 3.3-6, Figure 3.3-7 et Figure 3.3-8 présentent l'évolution de la viscosité apparente en fonction de la fraction volumique en cristaux, respectivement pour des solutions initiales TBAB 35%, TBAB 15% et TBAB 20%.

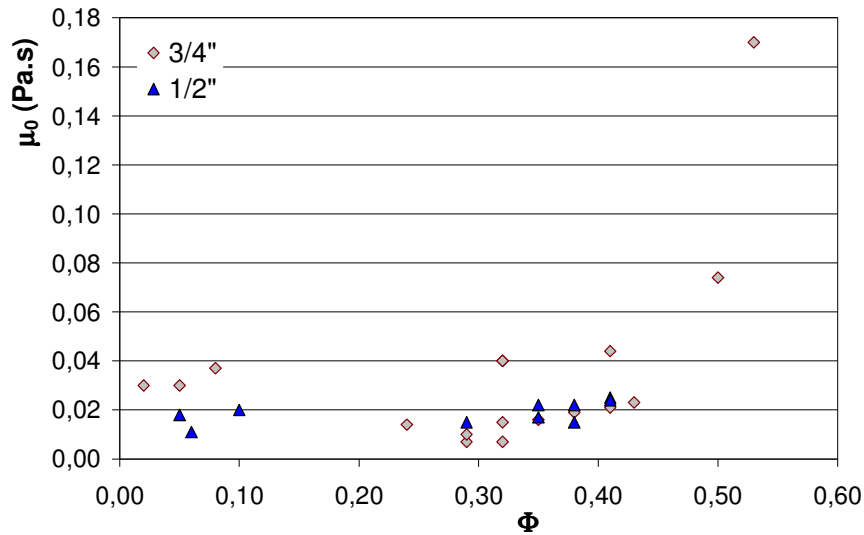


Figure 3.3-6 : Evolution de la viscosité apparente d'un coulis d'hydrate de TBAB de type A ( $x_0=0,35$ ) avec la fraction volumique en solide

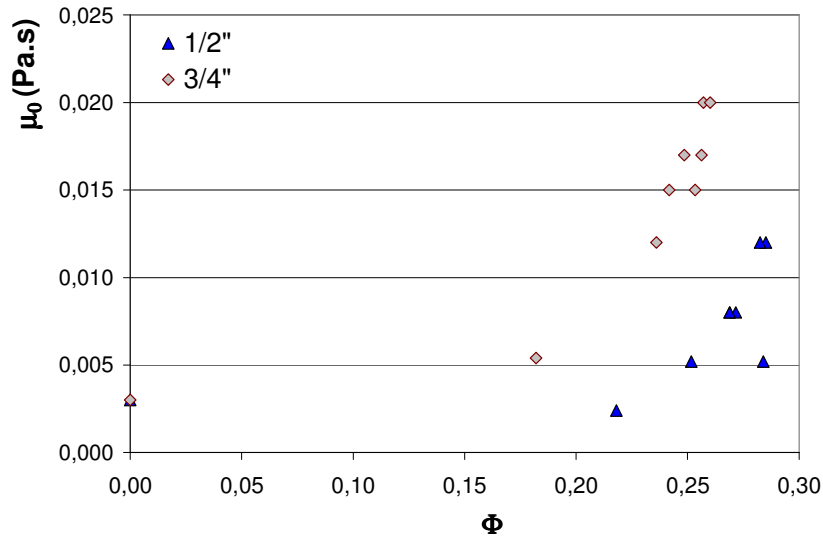


Figure 3.3-7 : Evolution de la viscosité apparente d'un coulis d'hydrate de TBAB de type B ( $x_0=0,15$ ) avec la fraction volumique en solide

Sur les deux figures précédentes, les motifs carrés représentent les résultats obtenus avec la conduite de diamètre 3/4" et les motifs triangulaires ceux obtenus avec la conduite 1/2".

Tous les résultats présentés sur la figure suivante ont été obtenus avec la conduite 3/4", les points foncés avec un coulis d'hydrate de TBAB de type A et les points clairs avec un coulis de TBAB de type B.

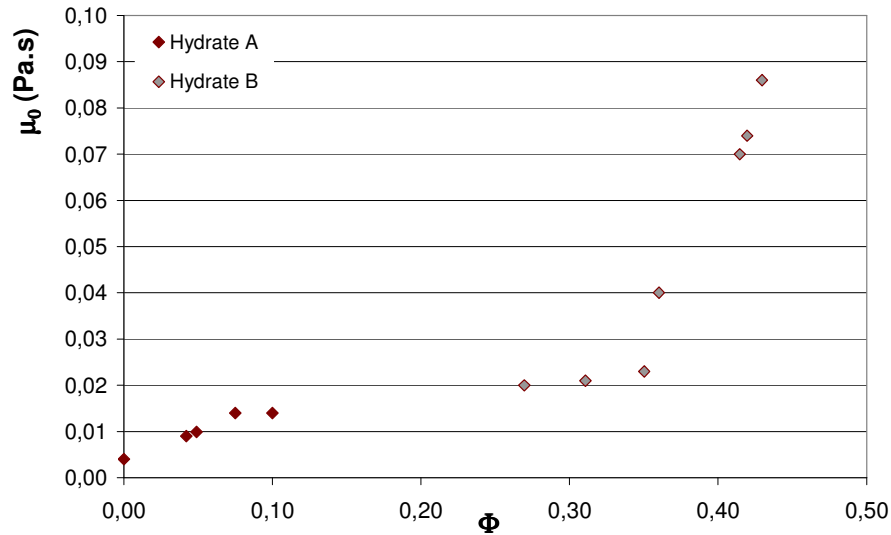


Figure 3.3-8 : Evolution de la viscosité apparente d'un coulis d'hydrate de TBAB en fonction du type d'hydrate en suspension et de sa fraction volumique ( $x_0=0,20$ )

### 3.2. Evolution de la contrainte seuil

Les Figure 3.3-9, Figure 3.3-10 et Figure 3.3-11 présentent l'évolution de la contrainte seuil extrapolée en fonction de la fraction volumique en cristaux, respectivement pour des solutions initiales TBAB 35%, TBAB 15% et TBAB 20%.

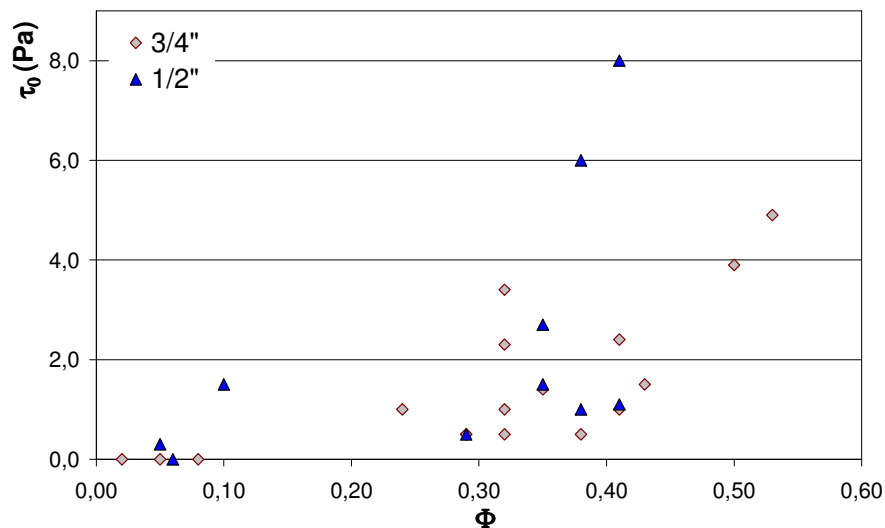


Figure 3.3-9 : Evolution de la contrainte seuil d'un coulis d'hydrate de TBAB de type A ( $x_0=0,35$ ) avec la fraction volumique en solide

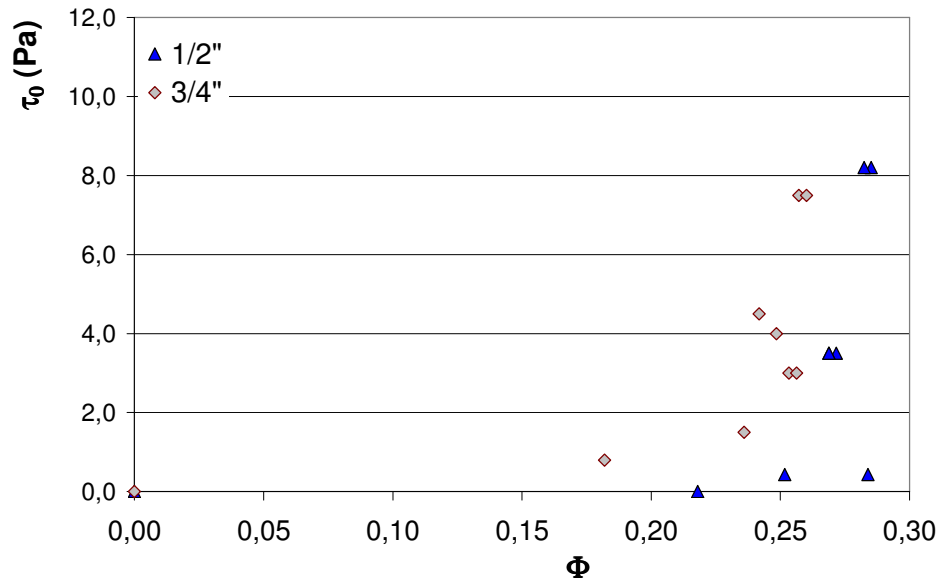


Figure 3.3-10 : Evolution de la contrainte seuil d'un coulis d'hydrate de TBAB de type B ( $x_0=0,15$ ) avec la fraction volumique en solide

Sur les deux figures précédentes, les motifs carrés représentent les résultats obtenus avec la conduite de diamètre 3/4" et les motifs triangulaires ceux obtenus avec la conduite 1/2".

Tous les résultats présentés sur la figure suivante ont été obtenus avec la conduite 3/4", les points foncés avec un coulis d'hydrate de TBAB de type A, et les points clairs avec un coulis de TBAB de type B.

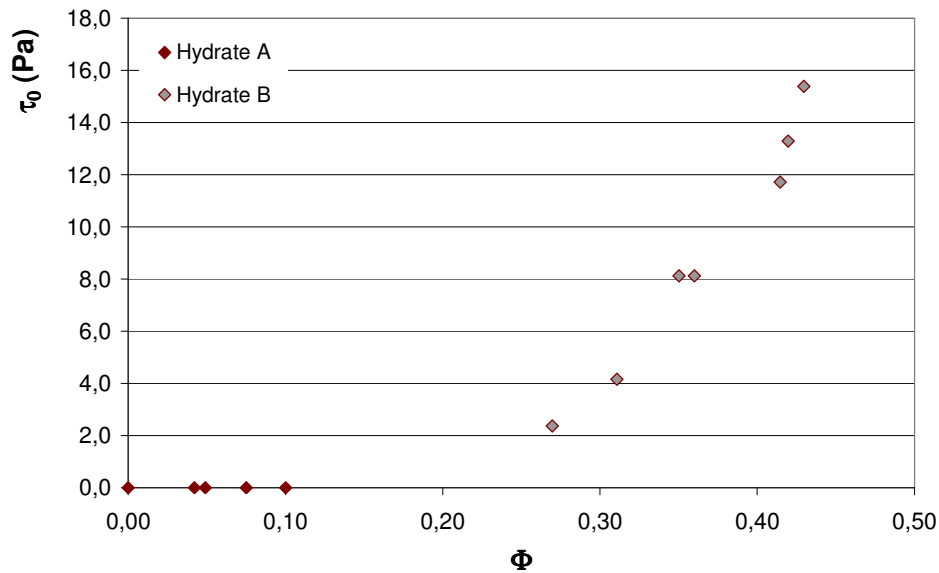


Figure 3.3-11 : Evolution de la contrainte seuil d'un coulis d'hydrate de TBAB en fonction du type d'hydrate en suspension et de sa fraction volumique ( $x_0=0,20$ )



## 4. Discussion

### ❑ Solutions TBAB 35%

Les résultats obtenus avec cette concentrations initiale sont présentés sur les Figure 3.3-6 et Figure 3.3-9. Dans de telles conditions, seul l'hydrate de type A cristallise. On observe de manière générale que, dans ce cas, la viscosité apparente de la suspension ainsi que la contrainte de cisaillement seuil augmentent avec la teneur en cristaux.

Pour de telles concentrations initiales, nous nous trouvons à proximité du maximum du diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB. La température du mélange diphasique varie alors très peu lorsque le coulis se concentre en cristaux. L'incertitude sur l'estimation de la fraction volumique en cristaux est liée à la précision de la mesure de température ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ).

### ❑ Solution de TBAB 15%

Les résultats obtenus avec une concentration initiale de 15% massique sont présentés sur les Figure 3.3-7 et Figure 3.3-10. Dans ce cas, seule la cristallisation de l'hydrate de type B a été observée.

On constate, comme dans le cas de l'hydrate de type A, que la viscosité apparente et la contrainte seuil de la suspension d'hydrates de type B, augmentent avec la teneur en particules solides. Il semble également que la contrainte seuil de cisaillement reste nulle jusqu'à une certaine teneur en cristaux limite ( $15\% < \Phi_c < 20\%$ ), puis augmente très rapidement avec la teneur en solide.

Pour une telle concentration initiale, nous nous trouvons dans une région du diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB où la température varie plus rapidement avec la teneur en cristaux. La précision sur la détermination de la teneur en cristaux est alors meilleure.

### ❑ Solution de TBAB 20%

Les résultats obtenus dans ce cas sont présentés sur les Figure 3.3-8 et Figure 3.3-11. Nous avons vu précédemment (Chapitre 2.2) que, dans ce cas, les deux types d'hydrates (A et B) peuvent se former successivement. Les apparitions successives de chaque hydrates sont repérées par des sauts de températures. Alors que nous n'avions aucune information *a priori* sur la métastabilité de chacun de ces deux types d'hydrate, leur ordre d'apparition a été déduit du comportement rhéologique des coulis formés. En effet, les deux hydrates diffèrent par leur composition : ainsi, pour une même température, un coulis d'hydrate de type A est moins concentré en particules qu'un coulis de type B. Par comparaison des viscosités apparentes obtenues pour chaque type d'hydrate avec celles obtenues pour un hydrate de type A ( $x_0=0,35$ ), nous en avons déduit que l'hydrate de type A se forme en premier pour ensuite céder sa place à l'hydrate de type B, thermodynamiquement plus stable.

On remarque que pour les très faibles valeurs de fractions volumiques obtenues avec l'hydrate de type A ( $\Phi < 11\%$ ), la suspension conserve un comportement newtonien, puisque sa contrainte seuil de cisaillement reste nulle.

Par contre, dès que l'hydrate de type B apparaît, la suspension se concentre rapidement en cristaux solides d'hydrates. Le coulis perd son comportement newtonien pour présenter une contrainte de cisaillement seuil.



## Interprétation des résultats expérimentaux

Les chapitres précédents ont permis de choisir des modèles de comportement rhéologique permettant de décrire, d'une part, le comportement des coulis de glace de HYCOOL-25 et, d'autre part, celui des coulis d'hydrates de TBAB.

Ce chapitre tente, dans un premier temps, de fournir une interprétation des résultats obtenus en les comparant à ceux disponibles dans la littérature.

Nous visualisons ensuite l'influence de la fraction volumique en particules, et de la vitesse moyenne du fluide sur le profil de vitesse obtenu dans la conduite suivant le modèle de comportement adopté.

Nous tentons enfin de faire le lien entre le comportement macroscopique observé et les phénomènes physico-chimiques.

### 1. Viscosité apparente

Nous avons observé, dans le Chapitre 3.3, que la viscosité apparente des coulis d'hydrates de TBAB augmente avec la fraction volumique en cristaux solides. Ceci est valable quel que soit le type d'hydrate en suspension.

Or, il existe dans la littérature des lois de viscosité permettant de décrire l'évolution de la viscosité d'une suspension en fonction de sa teneur en phase dispersée. Celles-ci ont été présentées dans le Chapitre 1.3 (Tableau 1.3-1).

Aussi, nous cherchons tout d'abord à déterminer si l'un de ces lois est adaptée à notre cas.

#### 1.1. Influence de la teneur en particules solides et du type d'hydrate en suspension

Afin de pouvoir comparer les effets des particules solides sur la viscosité, indépendamment de la viscosité de la phase liquide seule, on s'intéresse à la viscosité apparente relative définie par :  $\mu_r = \mu_0 / \mu_l$ . Avec  $\mu_l$  la viscosité de la phase liquide initiale et  $\mu_0$  la viscosité apparente de la suspension.

Lorsque l'on compare les résultats obtenus avec les hydrates de type A et de type B, on s'aperçoit que, dans les deux cas, les viscosités relatives des suspensions divergent lorsque la fraction volumique en particules augmente. Les fractions volumiques respectives à partir desquelles ces viscosités divergent sont cependant différentes. C'est ce qui est représenté sur les Figure 3.4-1 et Figure 3.4-2 pour les mesures réalisées respectivement sur les conduites de diamètre  $\frac{3}{4}$  " et  $\frac{1}{2}$  ".

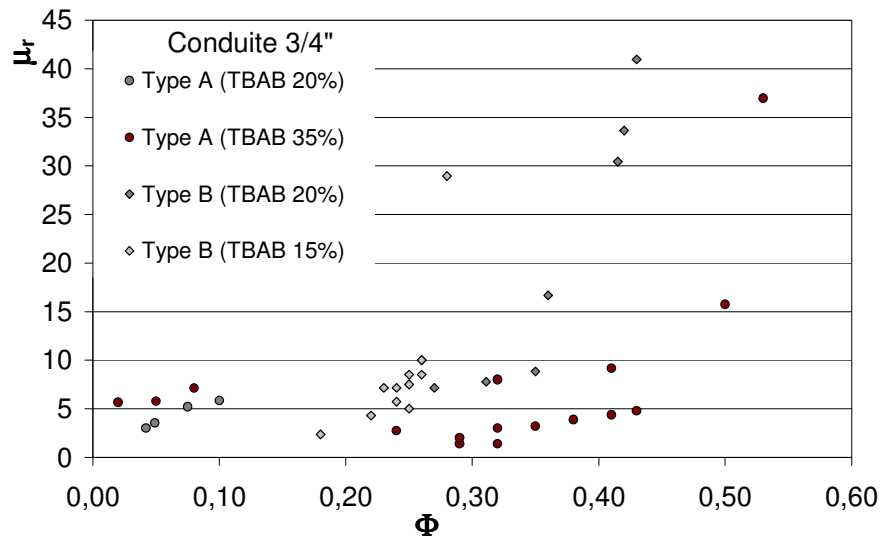


Figure 3.4-1 : Comparaison des viscosités relatives des coulis d'hydrates de TBAB de types A et B (Conduite  $\frac{3}{4}$  ")

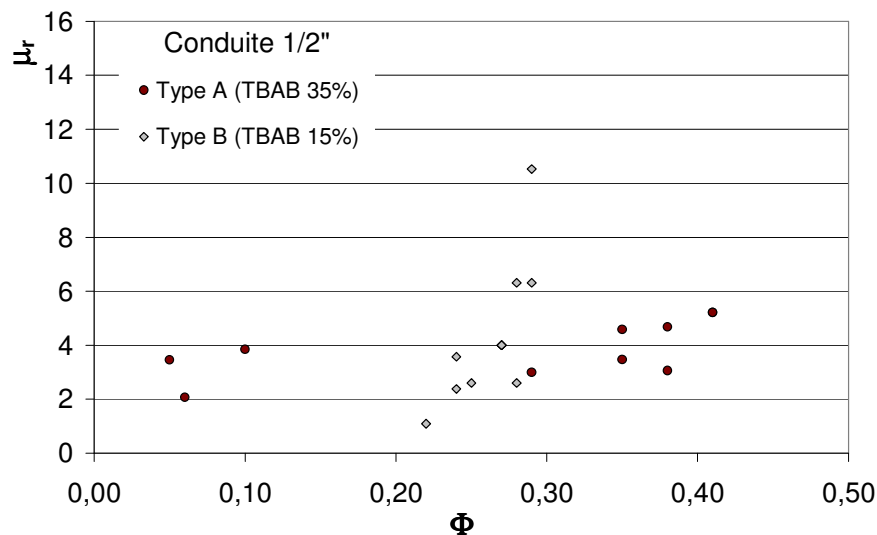


Figure 3.4-2 : Comparaison des viscosités relatives des coulis d'hydrates de TBAB de types A et B (Conduite  $\frac{1}{2}$  ")

Afin de pouvoir interpréter ces résultats, notre choix se porte sur un modèle de viscosité de introduisant, comme paramètre ajustable, une fraction volumique de compactage maximal. En effet, ce paramètre représente la fraction volumique en particules au-dessus de laquelle la suspension tend à se comporter comme un milieu solide : lorsque la fraction volumique atteint  $\Phi_m$ , toutes les particules entrent en contact et les interactions entre elles deviennent très fortes. Si cette fraction volumique de compactage maximal est petite, la viscosité de la suspension diverge pour de faibles teneurs en cristaux. C'est ce qui est représenté sur la Figure 3.4-3. Le modèle de viscosité utilisé dans ce cas est le modèle de Graham *et al.* « généralisé », tel que défini dans le Chapitre 1.3, dont l'expression est rappelée par l'Eq. 3.4-1.

$$\mu_0 = \mu_i (1 - V_0 \Phi)^{-2,5}$$

Eq. 3.4-1

$$V_0 = 1 + \left( \frac{1}{\Phi_m} - 1 \right) \left[ 1 - \left( \frac{\Phi_m - \Phi}{\Phi_m} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

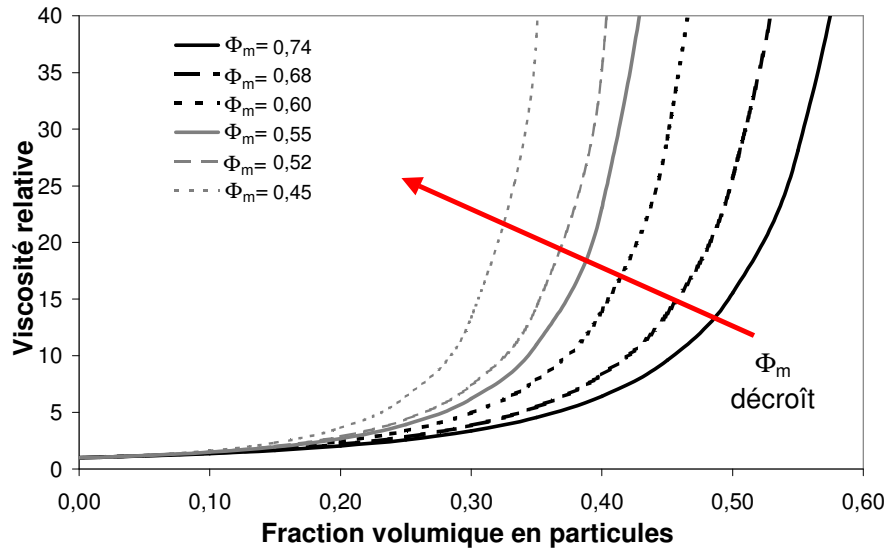


Figure 3.4-3 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique en particules solides pour différentes valeurs de  $\Phi_m$ , selon Graham et al. (1984)

Le Tableau 3.4-1 fournit les valeurs de fractions volumiques de compactage maximal obtenues pour différents empilements de sphères monodisperses.

Type d'arrangement	Valeur de $\Phi_m$
Cubique simple	0,52
Configuration la plus stable d'un point vue thermodynamique	0,54
Aléatoire compact	0,64
Hexagonal compact Cubique faces centrées	0,74

Tableau 3.4-1 : Valeurs de  $\Phi_m$  pour différents types d'arrangements de sphères monodisperses (Kitanovski, 2005)

Les Figure 3.4-4 et Figure 3.4-5 représentent une superposition des viscosités relatives calculées avec le modèle de Graham généralisé et de celles déterminées expérimentalement. Les valeurs de  $\Phi_m$  sont alors imposées de façon à ce que le modèle décrive au mieux le comportement des coulis d'hydrates de TBAB.

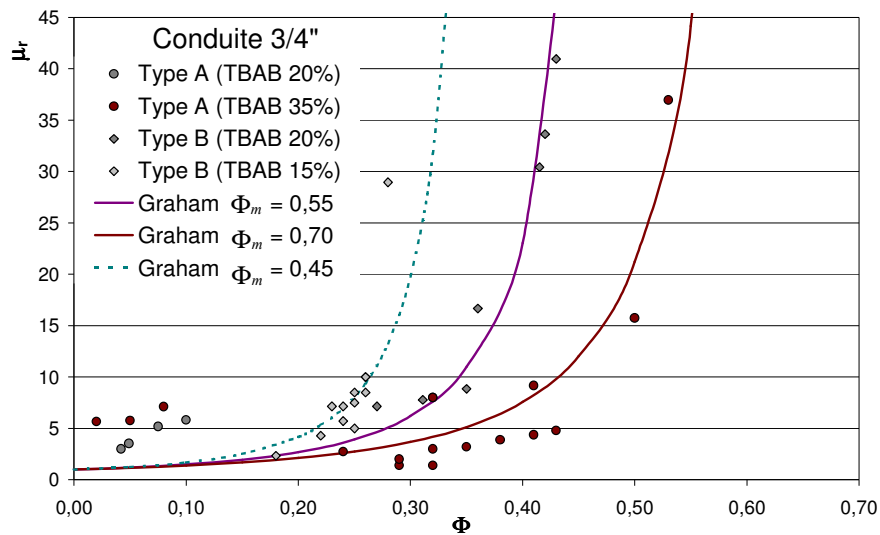


Figure 3.4-4 : Comparaison des viscosités relatives mesurées avec les valeurs calculées par le modèle de Graham et al. (Conduite 3/4 ")

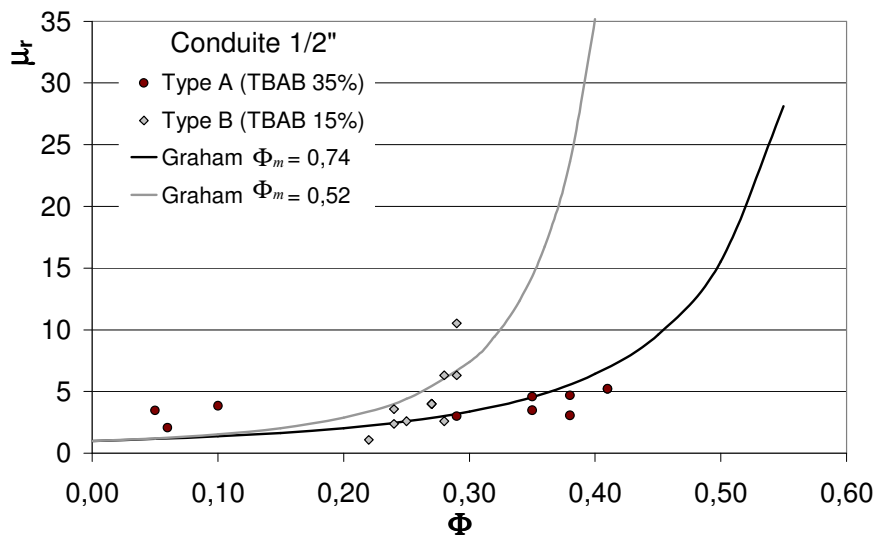


Figure 3.4-5 : Comparaison des viscosité apparentes mesurées avec les valeurs calculées par le modèle de Graham et al. (Conduite 1/2 ")

## 1.2. Bilan

Si l'on cherche à exprimer l'évolution de la viscosité apparente des coulis d'hydrates de TBAB à l'aide du modèle de Graham *et al.* généralisé, ( Eq. 3.4-1), on est amené à introduire différentes fractions volumiques de compactage maximal suivant les cas étudiés. Le Tableau 3.4-2 récapitule les valeurs de  $\Phi_m$  introduites.

Diamètre de la conduite	Coulis d'hydrate de type A		Coulis d'hydrate de type B	
	1/2"	3/4"	1/2"	3/4"
Fraction volumique de compactage maximal ( $\Phi_m$ )	0,74	0,70	- 0,52 (TBAB 15%)	0,55 (TBAB 20%) 0,45 (TBAB 15%)

Tableau 3.4-2 : Fraction volumique de compactage maximal introduites dans les différents cas

Il semble donc que  $\Phi_m$  dépende de :

❑ La nature de l'hydrate en suspension

Pour une même conduite et une même fraction volumique en particules, un coulis d'hydrate de type B a une viscosité apparente supérieure à celle d'un coulis d'hydrate de type A. Il est à noter les fractions volumiques de compactage maximal introduites pour le coulis d'hydrate de TBAB de type A sont proches de la valeur maximale obtenue avec des empilements de sphères mondisperses. Dans le cas des hydrates de TBAB de type B, les fractions de compactage maximal sont comprises entre 0,45 et 0,55. De telles valeurs sont caractéristiques d'empilements lâches.

❑ La concentration initiale de la solution de TBAB

En effet, les coulis d'hydrates de type B obtenus avec une solution de TBAB 20% et TBAB 15% ne présentent pas les mêmes viscosités apparentes. Ainsi, la fraction de compactage maximal introduite avec TBAB 20% est supérieure à celle de TBAB 15%.

❑ La vitesse moyenne de l'écoulement.

La viscosité apparente d'un même coulis d'hydrate est légèrement supérieure lorsque celui-ci circule dans la conduite de diamètre  $\frac{3}{4}$  " que dans la conduite de diamètre  $\frac{1}{2}$  ". On peut alors supposer que des effets d'inhomogénéité sont à l'origine de telles observations. Cette hypothèse est discutée ci-après.

## 2. Contrainte seuil

La contrainte de cisaillement seuil déterminée pour les coulis d'hydrates de TBAB est très faible, voire nulle, pour des fractions volumiques inférieures à 20%. Au-delà de cette valeur, elle augmente très rapidement. Les Figure 3.4-6 et Figure 3.4-7 permettent de comparer l'évolution de la contrainte seuil des coulis d'hydrates de type A et de type B en fonction de la fraction volumique en solide, respectivement pour des conduites de diamètre  $\frac{3}{4}$  " et  $\frac{1}{2}$  ".



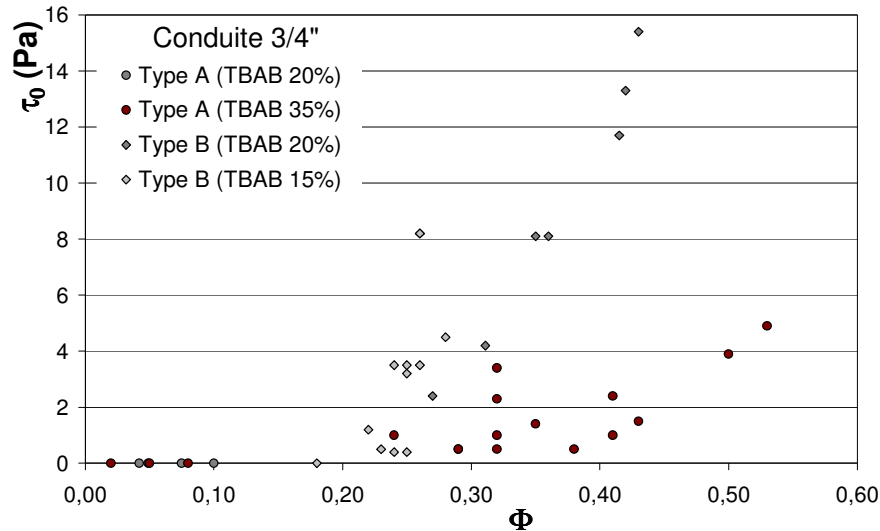


Figure 3.4-6 : Comparaison des contraintes seuil des coulis d'hydrates de TBAB de types A et B (Conduite  $\frac{3}{4}$  ")

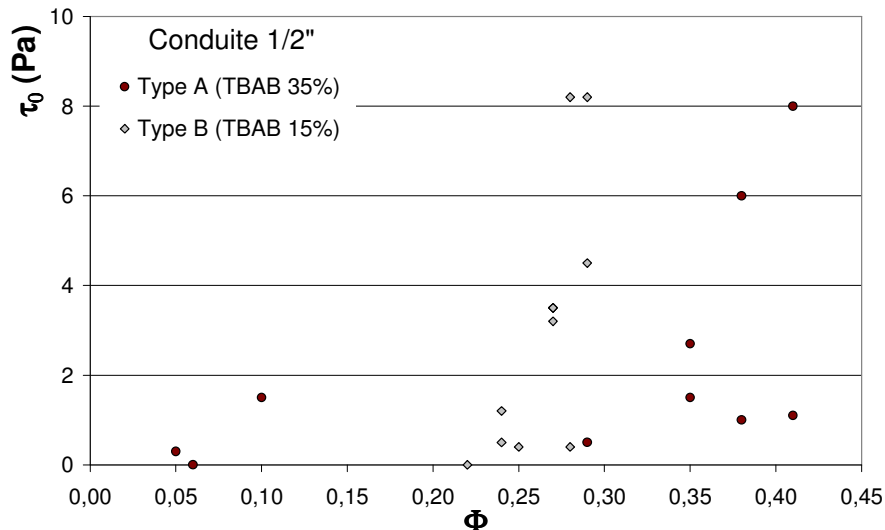


Figure 3.4-7 : Comparaison des contraintes seuil des coulis d'hydrates de TBAB de types A et B (Conduite  $\frac{1}{2}$  ")

Dans les deux cas, on remarque que la contrainte seuil de l'hydrate de type B est toujours supérieure à celle de l'hydrate de type A, pour une fraction volumique en solide donnée. De plus, la contrainte seuil de l'hydrate de type B semble diverger pour une fraction volumique en solide plus petite que la contrainte seuil de l'hydrate de type A.

Cette observation semble cohérente avec l'étude de viscosité apparente. En effet, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1.4, la contrainte seuil peut s'interpréter comme la force nécessaire pour vaincre les forces d'interactions entre les particules en suspension. La contrainte seuil mesurée varie alors en fonction de la nature des interactions et de leur fréquence. Lorsque l'on s'approche de la fraction volumique de compactage maximal, on peut s'attendre à observer des forces d'interactions entre particules plus importantes.

### 3. Interactions entre particules

Le type d'interactions entre les particules peut avoir un effet sur la viscosité apparente et sur la contrainte seuil de la suspension. A partir des résultats présentés ci-dessus, nous cherchons alors à modéliser la nature des interactions entre cristaux d'hydrates en suspension.

#### 3.1. Approche qualitative

Lorsque la suspension est très peu concentrée, chaque particule évolue comme si elle était seule dans le milieu porteur. Lorsque la teneur en particules augmente, les interactions entre particules deviennent plus fréquentes et une contrainte seuil peut apparaître. Celle-ci augmente alors ensuite avec la fréquence des interactions et leur intensité.

Si les forces d'attraction entre particules élémentaires sont suffisantes pour vaincre les contraintes exercées par le cisaillement, des agrégats peuvent se former. (cf. Chapitre 1.4). Dans ce cas, on s'attend à observer une contrainte seuil plus élevée dans la mesure où les distances entre particules sont réduites et la nature des interactions peut être modifiée.

De plus, les agrégats, objets de tailles supérieures à celles des particules élémentaires en suspension, sont plus sensibles aux effets de flottabilité.

#### 3.2. Approche quantitative

Les forces d'attraction les plus communes sont les forces de Van der Waals (cf. Chapitre 1.4). Nous avons donc, dans un premier temps, cherché à calculer la constante de Hamaker (A) pour des hydrates de TBAB en suspension dans une solution aqueuse de TBAB. La démarche adoptée est présentée dans l'Annexe 4. Les valeurs des constantes de Hamaker qui seront alors utilisées dans chaque cas sont présentées dans le Tableau 3.4-3.

Solution initiale	TBAB 15%	TBAB 20%	TBAB 35%
A [J]	$4.10^{-20}$	$5.10^{-20}$	$7.10^{-20}$

Tableau 3.4-3 : Valeurs des constantes de Hamaker calculées pour chaque coulis

Par ailleurs, dans une suspension homogène, la distance moyenne entre les particules est donnée par l'Eq. 3.4-2 et représentée sur la Figure 3.4-8.

$$H = D_p \left[ \left( \frac{\Phi_m}{\Phi} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad \text{Eq. 3.4-2}$$

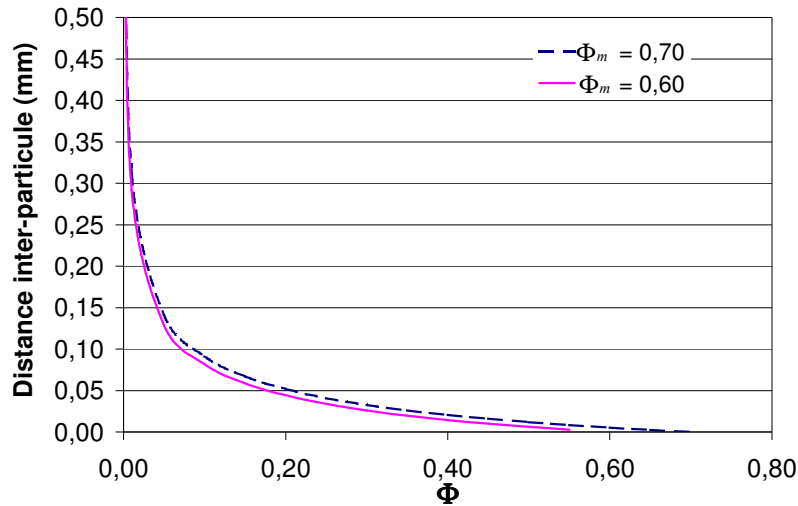


Figure 3.4-8 : Evolution de la distance moyenne entre particules en fonction de la fraction volumique en particules pour une suspension homogène

En introduisant cette distance inter-particules dans l'expression des forces d'interactions de Van der Waals entre deux particules, on obtient l'Eq. 3.4-3.

$$F_A = \frac{A}{24} \frac{D_p}{H^2} = \frac{A}{24} \frac{D_p}{\left( D_p \left( \left( \frac{\Phi_m}{\Phi} \right)^{1/3} - 1 \right) \right)^2} = \frac{A}{24 D_p} \left( \left( \frac{\Phi_m}{\Phi} \right)^{1/3} - 1 \right)^{-2} \quad \text{Eq. 3.4-3}$$

D'autre part, le nombre de chocs entre particules par unité de temps et de volume a été introduit dans le Chapitre 1.4 sous la forme rappelée par l'Eq. 3.4-4.

$$n_c = \frac{24 \Phi^2 \dot{\gamma}}{\pi^2 D_p^3} \quad \text{Eq. 3.4-4}$$

L'énergie totale dissipée par les interactions de type Van der Waals entre les particules en suspension par unité de temps et de volume s'exprime alors sous la forme de l'Eq. 3.4-5.

$$E_A = n_c F_A = \frac{A \Phi^2 \dot{\gamma}}{\pi^2 D_p^4} \left( \left( \frac{\Phi_m}{\Phi} \right)^{1/3} - 1 \right)^{-2} = \tau_0 \dot{\gamma} \quad \text{Eq. 3.4-5}$$

En utilisant alors, comme suggéré par Gillespie (1960), l'hypothèse d'additivité des énergies dissipées au cours de l'écoulement des suspensions, la contrainte de cisaillement seuil est directement liée à cette énergie dissipée par les interactions entre particules. Elle s'exprime alors sous la forme de l'Eq. 3.4-6.

$$\tau_0 = \frac{A \Phi^2}{\pi^2 D_p^4} \left( \left( \frac{\Phi_m}{\Phi} \right)^{1/3} - 1 \right)^{-2} \quad \text{Eq. 3.4-6}$$

Ainsi, la taille des particules en suspension et la fraction volumique de compactage maximal jouent des rôles importants sur la valeur de la contrainte seuil. Les Figure 3.4-9 et Figure 3.4-10 illustrent cette dépendance de la contrainte seuil avec chacun de ces paramètres.

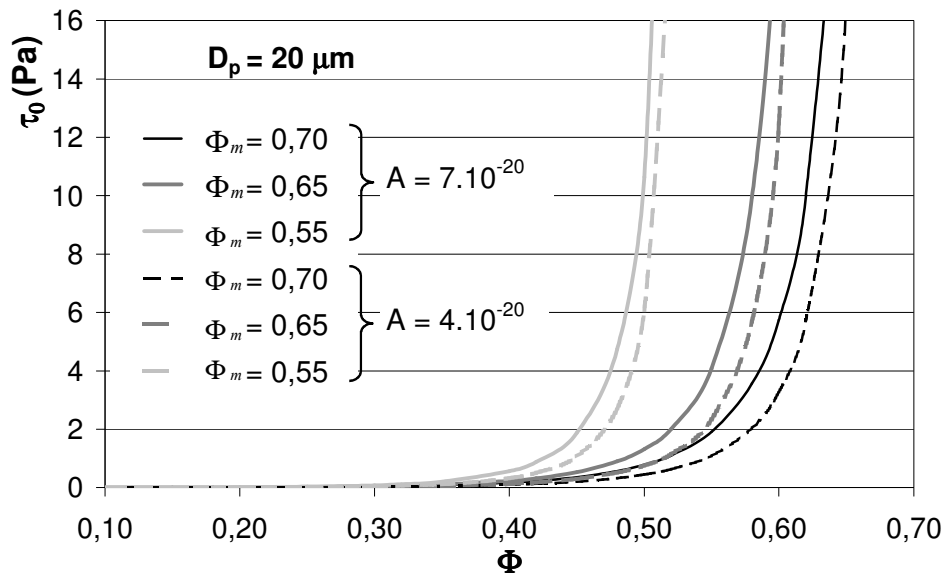


Figure 3.4-9 : Influence de  $\Phi_m$  et de la constante de Hamaker ( $A$ ) sur la contrainte seuil calculée ( $D_p=20 \mu m$ )

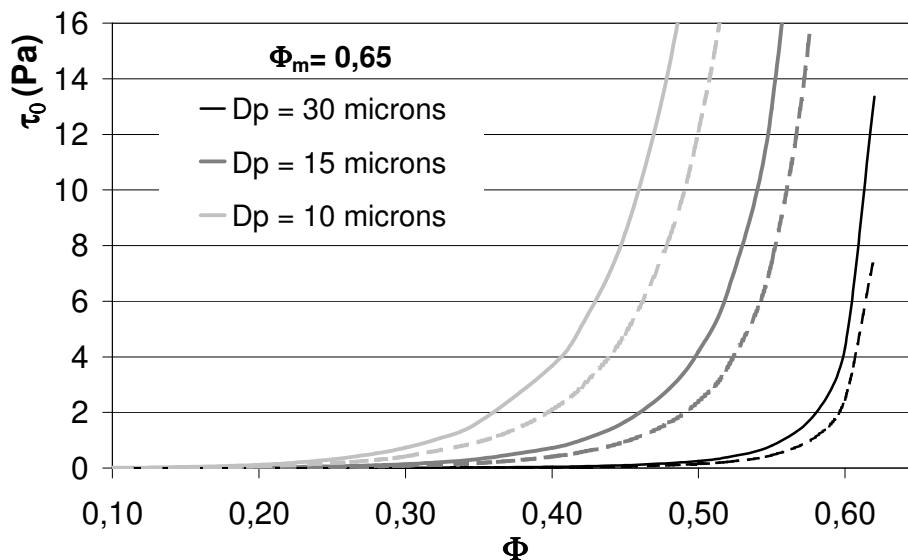


Figure 3.4-10 : Influence de la taille des particules sur la contrainte seuil calculée ( $\Phi_m = 0,65$ )

Sur ces deux figures sont superposés les résultats obtenus avec une constante de Hamaker de  $7.10^{-20}$  J (traits pleins), et ceux obtenus pour une constante de Hamaker de  $4.10^{-20}$  J (tirets).

En ce qui concerne le diamètre des particules en suspension, nous n'avons pas accès à cette donnée expérimentalement de manière systématique. L'Annexe 5 présente une tentative de tests granulométriques, réalisée sur des cristaux d'hydrates de TBAB. S'il l'on en croit les résultats expérimentaux, les cristaux d'hydrates en suspension ont des diamètres compris

entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ , ce qui justifie les valeurs de diamètres introduites sur les figures précédentes.

En conservant les mêmes fractions volumiques de compactage maximal que celles déterminées avec la viscosité apparente, on peut choisir la taille des particules en suspension de manière à superposer les valeurs calculées de la contrainte seuil aux résultats expérimentaux.

Ces valeurs, qui permettent de faire correspondre les valeurs mesurées et calculées de la contrainte seuil, sont fournies dans le Tableau 3.4-4.

Solution initiale	TBAB 15%		TBAB 20%		TBAB 35%	
Type d'hydrate de TBAB en suspension	B	B	A	B	A	A
Diamètre de conduite	1/2"	3/4"	3/4"	3/4"	1/2"	3/4"
Constante de Hamaker $A$ [J]	$4 \cdot 10^{-20}$	$4 \cdot 10^{-20}$	$5 \cdot 10^{-20}$	$5 \cdot 10^{-20}$	$7 \cdot 10^{-20}$	$7 \cdot 10^{-20}$
Diamètre de particules $D_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	6	7	10	10	8	13
Fraction volumique de compactage maximal	0,52	0,45	0,74	0,55	0,74	0,70

Tableau 3.4-4 : Valeurs des paramètres de calcul de la contrainte seuil pour chaque type de coulis

Les Figure 3.4-11 et Figure 3.4-12 présentent une superposition des valeurs de la contrainte seuil déterminées expérimentalement avec celles calculées à l'aide de l'Eq. 3.4-6 et en utilisant les paramètres présentés dans le Tableau 3.4-4.

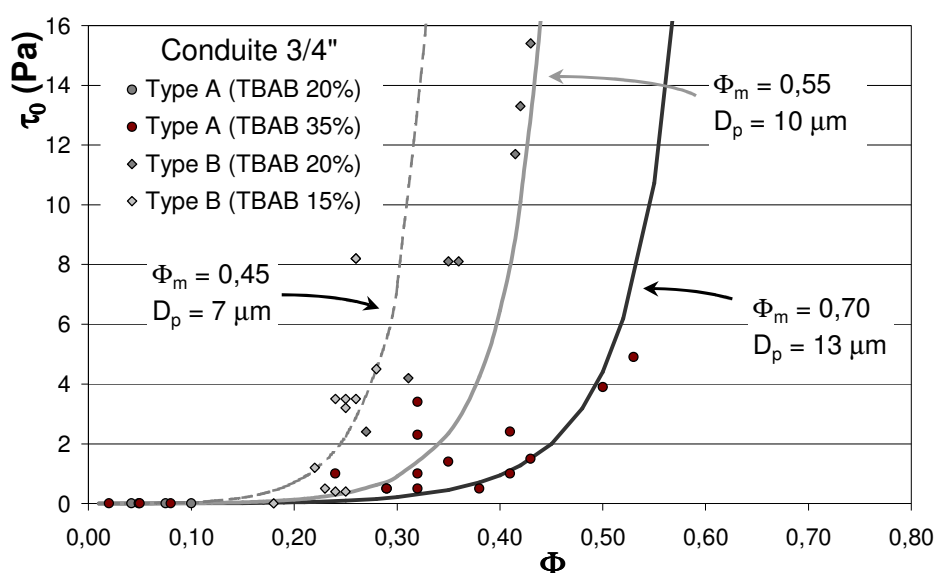


Figure 3.4-11 : Evolution de la contrainte seuil avec la fraction volumique en particules Valeurs expérimentales et calculées pour la conduite 3/4\".

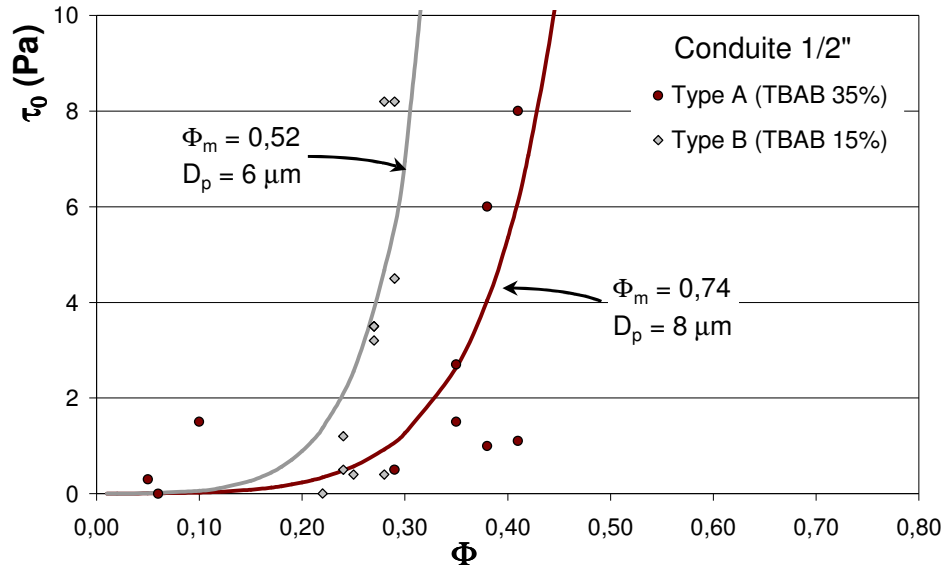


Figure 3.4-12 : Evolution de la contrainte seuil avec la fraction volumique en particules Valeurs expérimentales et calculées pour la conduite 1/2".

L'expression proposée pour la contrainte seuil (Eq. 3.4-6) correspond donc bien avec les résultats expérimentaux dans la mesure où l'on choisit des diamètres de particules et des fractions volumiques de compactage maximal adaptés. On s'aperçoit que les forces de Van der Waals ne peuvent interpréter les valeurs de contrainte seuil observées que s'il on considère des particules de petite taille. Les diamètres de particules introduits sont en effet proches des valeurs mesurées les plus petites. Nous soulignons alors que les granulogrammes présentés dans l'Annexe 5 sont représentés en fraction volumique. Si l'on considère la fraction numérique, les petites particules sont présentes en quantité prédominante.

#### 4. Phénomène de stratification

Jusqu'à présent, nous avons supposé que la suspension s'écoule de manière homogène, ce qui nous permet d'utiliser un modèle de viscosité de suspension et de tracer des profils de vitesse symétriques.

Néanmoins, certains indices nous poussent cependant à penser qu'il existe des phénomènes de stratification au sein des suspensions étudiées lors de leur écoulement en conduite horizontale.

En effet, dans le cas où la suspension reste parfaitement homogène, quelle que soit la vitesse de cisaillement subie par le fluide, les mesures de viscosité apparente et contrainte seuil ne dépendent pas du diamètre de la conduite utilisée.

Or, si dans le cas des suspensions d'hydrates de type A, les résultats obtenus sont similaires quelle que soit la conduite ; pour les écoulements de suspensions d'hydrates de type B, il n'est pas possible de raccorder les résultats obtenus avec les conduites de diamètres différents. La viscosité apparente, par exemple, semble supérieure lorsqu'elle est estimée à l'aide de mesures réalisées sur la conduite de plus grand diamètre. Cette observation est également vraie dans le cas des coulis de glace obtenus à partir de HYCOOL-25. Par conséquent, nous pensons que les types d'écoulement au sein de chaque conduite ne sont pas les identiques. Un

phénomène de stratification peut avoir lieu dans la conduite de plus grand diamètre, au sein de laquelle les vitesses de passage des fluides sont les plus faibles.

Afin de déterminer les conditions d'obtention d'un écoulement homogène, nous nous intéressons à différents nombres adimensionnels, permettant de comparer les effets de stratification aux effets d'homogénéisation.

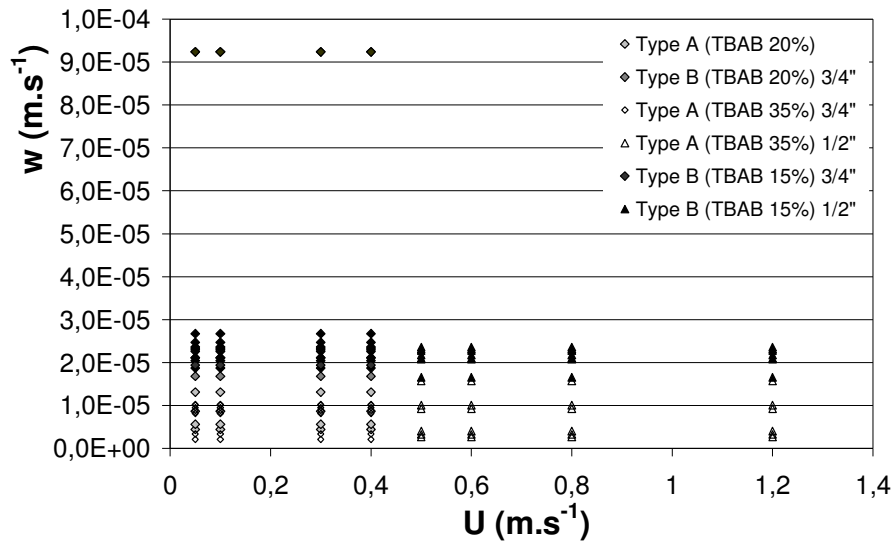


Figure 3.4-13 : Comparaison des ordres de grandeur des vitesses de flottaison des particules et d'entraînement ( $D_p \sim 100 \mu\text{m}$ )

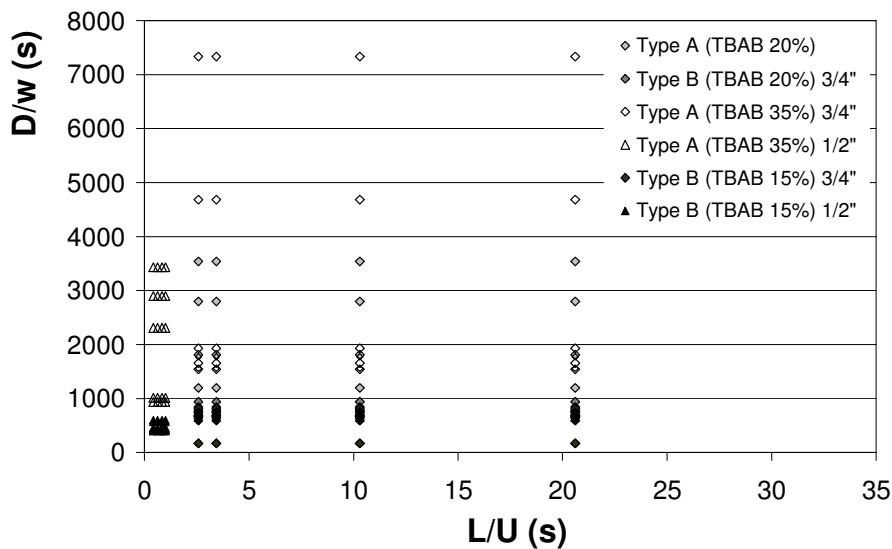


Figure 3.4-14 : Comparaison des temps caractéristiques d'entraînement et de flottaison des particules ( $D_p \sim 100 \mu\text{m}$ )

La Figure 3.4-13 permet de comparer, pour des écoulements de coulis d'hydrates de TBAB, les valeurs de la vitesse d'entraînement avec une vitesse de flottaison des particules calculée selon l'Eq. 3.4-7.

$$w = w_0 \left( 1 - \frac{\Phi}{\Phi_{\max}} \right) = \frac{D_p^2 g |\rho_s - \rho_l|}{18 \mu_l} \left( 1 - \frac{\Phi}{\Phi_{\max}} \right) \quad \text{Eq. 3.4-7}$$

On définit alors un temps caractéristique de l'écoulement selon l'axe de la conduite par  $U/L$ , ainsi qu'un temps caractéristique de flottaison des particules par  $w/D$ . La Figure 3.4-14 permet de comparer ces temps caractéristiques, pour différents coulis d'hydrates de TBAB, en fonction de la nature de l'hydrate en suspension et du diamètre de la conduite.

Les paramètres jouant un rôle important la flottaison des particules sont :

- La différence de masse volumique entre les phases solide et liquide ;
- la viscosité du fluide porteur ;
- la fraction volumique en particules ;
- le diamètre des particules ;
- la vitesse d'entraînement du fluide porteur.

De manière générale, les effets de stratification les plus importants sont obtenus dans la conduite de plus grand diamètre, où les vitesses d'entraînement sont les plus faibles, donc les temps caractéristiques d'entraînement les plus longs.

Les effets de stratification sont les moins importants pour les solutions de TBAB 35%, et les plus importants pour les solutions de TBAB 15%. Le Tableau 3.4-5 permet de comparer les propriétés physiques des coulis d'hydrate de type A obtenus avec TBAB 35% et celles de coulis d'hydrate de type B obtenu avec TBAB 15%.

	Coulis TBAB 15%	Coulis TBAB 35%
Masse volumique de la phase solide	Hydrate de type B : $\rho_s = 1067 \text{ kg.m}^{-3}$	Hydrate de type A : $\rho_s = 1080 \text{ kg.m}^{-3}$
Masse volumique de la phase liquide	$1009 < \rho_l < 1012 \text{ kg.m}^{-3}$	$1027 < \rho_l < 1035 \text{ kg.m}^{-3}$
Viscosité dynamique de la phase liquide	$0,0019 < \mu_l < 0,0023 \text{ Pa.s}$	$0,0046 < \mu_l < 0,0053 \text{ Pa.s}$
Diamètre des particules	$10 < D_p < 100 \text{ }\mu\text{m}$	$10 < D_p < 100 \text{ }\mu\text{m}$

Tableau 3.4-5 : Comparaison des propriétés physiques des coulis d'hydrates issus de solutions de TBAB 15% et de TBAB 35%

Les valeurs de la masse volumique et de la viscosité dynamique de la phase liquide sont données sous forme d'encadrement. En effet, au fur et à mesure que les hydrates de TBAB cristallisent, la phase liquide s'appauvrit en TBAB, celui-ci étant plus concentré dans la phase hydrate. Par conséquent, la viscosité de la phase liquide, ainsi que sa masse volumique, diminuent au cours de la cristallisation.

En ce qui concerne les suspensions de cristaux de glace obtenues à partir de solutions de HYCOOL-25, leurs propriétés sont telles, que les effets de flottabilité sont encore bien plus importants que ce qui est observé pour des suspensions de TBAB 15%.

Les propriétés de telles suspensions sont présentées dans le Tableau 3.4-6.



Coulis de HYCOOL-25	
Masse volumique de la phase solide	Hydrate de type B : $\rho_s = 917 \text{ kg.m}^{-3}$
Masse volumique de la phase liquide	$1230 < \rho_l < 1300 \text{ kg.m}^{-3}$
Viscosité dynamique de la phase liquide	$0,006 < \mu_l < 0,007 \text{ Pa.s}$
Diamètre des particules	$D_p \approx 100 \text{ }\mu\text{m}$

Tableau 3.4-6 : Propriétés physiques des coulils de glace obtenus à partir de solution de HYCOOL-25

Encore une fois, la teneur en additif de la phase liquide varie au cours de la cristallisation. De la glace étant formée, la phase liquide s'appauvrit en eau et se concentre en additif. Ainsi, la viscosité et la masse volumique de la phase liquide augmentent au cours de la cristallisation.

## 5. Profils de vitesse

Le comportement macroscopique d'un fluide, caractérisé par une loi rhéologique, a des conséquences sur l'allure du profil de vitesse obtenu lors d'un écoulement en conduite. Nous présentons ici quelques allures de profils de vitesse que l'on peut obtenir pour des coulils d'hydrates de TBAB en écoulement dans une conduite cylindrique.

### 5.1. Fluides de Bingham et suspensions homogènes

La loi rhéologique d'un fluide de Bingham impose que pour des valeurs de contrainte de cisaillement inférieures à la contrainte seuil, la vitesse de cisaillement est nulle. Or, l'expression de la contrainte de cisaillement ne dépend pas du modèle de comportement rhéologique et est proportionnelle à la distance à l'axe de la conduite. Elle est donc maximale aux parois et nulle au centre de la conduite.

Dans la mesure où le fluide est effectivement en écoulement, la contrainte de cisaillement pariétale est supérieure à la contrainte seuil. Il existe un domaine au centre de la conduite dans lequel la contrainte de cisaillement est inférieure à la contrainte seuil. La vitesse de cisaillement est donc nulle dans ce domaine. Le fluide se déplace donc avec une vitesse uniforme au centre de la paroi. On appelle ce domaine le « noyau » central de l'écoulement.

Le rayon ( $r_0$ ) de ce noyau est d'autant plus grand que la contrainte de cisaillement seuil est élevée. Or nous avons vu précédemment que la contrainte de cisaillement seuil est d'autant plus élevée que la fraction volumique en particules est importante. Le noyau de l'écoulement sera donc d'autant plus large que la fraction volumique en particules sera importante. Au contraire, pour de très faibles teneurs en cristaux, ce noyau n'existe pas, puisque la contrainte de cisaillement seuil est nulle. Le profil de vitesse attendu est alors le profil parabolique d'un fluide newtonien.

Dans le cas d'un écoulement de fluide de Bingham homogène, le profil de vitesse s'exprime à l'aide l'équation Eq. 3.4-8.

$$r \geq r_0 \quad u(r) = \frac{\tau_w D}{4\mu_0} \left[ 1 - \left( \frac{2r}{D} \right)^2 - 2 \frac{\tau_0}{\tau_w} \left( 1 - \frac{2r}{D} \right) \right]$$

Eq. 3.4-8

$$r \leq r_0 \quad u(r) = u_c = \frac{\tau_w D}{4\mu_0} \left[ 1 - \frac{\tau_0}{\tau_w} \right]^2$$

Les Figure 3.4-15 et Figure 3.4-16, qui présentent des allures de profils de vitesse susceptibles d'être observés lors de l'écoulement de coulis d'hydrates de TBAB homogènes, illustrent les commentaires précédents. Ces profils sont calculés à partir des valeurs de viscosité apparente et contrainte seuil déterminées précédemment. L'Eq. 3.4-9 explicite la manière de calculer la contrainte de cisaillement à la paroi.

$$\tau_w \frac{D\Delta P}{4L} = \frac{8}{\text{Re}} \left( 1 + \frac{\tau_0 D}{6\mu_0 \bar{U}} \right) \rho \bar{U}^2$$

Eq. 3.4-9

Notons par ailleurs la propriété remarquable :  $\frac{2r_0}{D} = \frac{\tau_0}{\tau_w}$ .

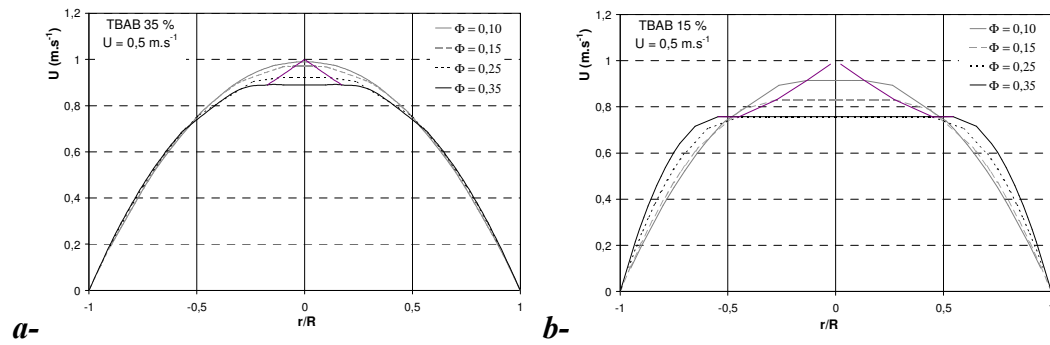


Figure 3.4-15 : Influence de la teneur en particules sur le profil de vitesse. ( $U = 0,50 \text{ m.s}^{-1}$ )  
**a-** Hydrates de TBAB de type A ( $x_0 = 0,35$ ) **b-** Hydrates de TBAB de type B ( $x_0 = 0,15$ )

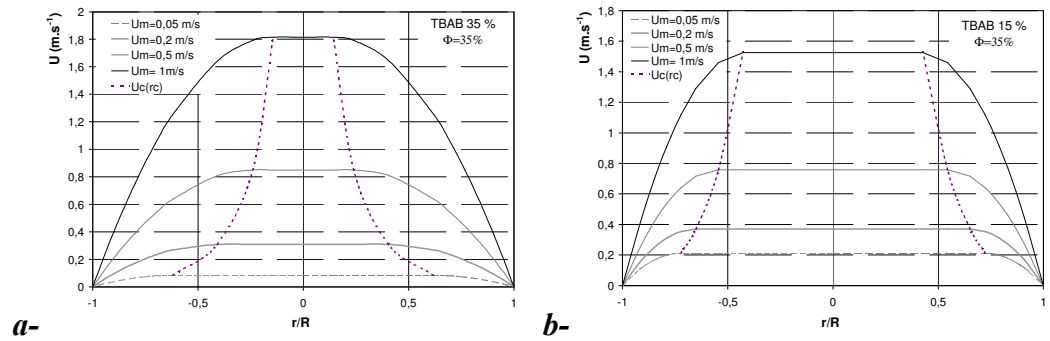


Figure 3.4-16 : Influence de la vitesse moyenne sur le profil de vitesse ( $\Phi = 0,35$ ).  
**a-** Hydrates de TBAB de type A ( $x_0 = 0,35$ ) **b-** Hydrates de TBAB de type B ( $x_0 = 0,15$ )

Nous avons observé que, pour une fraction volumique en particules donnée, la contrainte de cisaillement seuil est supérieure avec des hydrates de type B qu'avec des hydrates de type A. On s'attend donc à obtenir des profils de vitesse beaucoup plus plats dans le cas d'écoulement de coulis d'hydrates de type B, ce qui est vérifié sur les Figure 3.4-15 et Figure 3.4-16.

### 5.2. Cas de suspensions hétérogènes

Dans le cas où les suspensions ne s'écoulent pas de manière homogène en conduite horizontale, le profil de vitesse n'est plus déterminé de manière simple.

En effet, il existe alors un couplage entre la répartition des particules dans une section de la conduite et le profil de vitesse.

Des exemples de tels profils, ainsi que leur influence sur les pertes de charge observées, ont été présentés de manière qualitative au cours du Chapitre 1.5.

Afin de déterminer de manière plus quantitative la répartition des particules dans la conduite, son couplage avec le profil de vitesse et l'effet de la stratification sur les pertes de charge, un travail plus approfondi est nécessaire. Ceci sera l'objet de la Partie 4 suivante.

## Comparaison des résultats expérimentaux avec la littérature

Plusieurs modélisations ont été utilisées pour décrire le comportement rhéologique des coulis de glace. Le Tableau 1.6.1 donne les résultats qualitatifs sur les coulis de glace. Nous avons sélectionné les auteurs qui ont fourni des relations empiriques. Ces dernières sont listées dans le tableau ci-dessous.

Auteur	Année	Coulis	Loi proposée	Relations empiriques
Ben Lakhdar	1998	Eau/éthanol $x_0 = 11\%$	Loi puissance $\tau = k(x)\gamma^{n(x)}$	$n(x) = 0,26 + 0,74/(1+x/0,12)^{8,34} \quad 0 \leq x \leq 0,28$ $k(x) = \exp(-5,4 + 832x^{2,5}) \quad 0 \leq x < 0,13$ $k(x) = \exp(-6,23 + 16,5x^{0,5}) \quad 0,13 \leq x \leq 0,28$
Christensen <sup>a</sup>	1997	-	Bingham	$\mu_0$ par Thomas $\tau_0 = 0,00059\Phi^3 - 0,00701\Phi^2 + 0,087\Phi - 0,02498$
Jensen <sup>a</sup>	2000	Eau/éthanol	Bingham	$\mu_0$ par Thomas $\tau_0 = \exp(a + bx_0^2 + c\Phi)$ $a = -1,47; b = 0,0035; c = 0,116$ $x_0 = 5, 10, 20 \%$
Doetsch	2001	Eau+ éthanol PG harnstoff tyfoxit	Casson	$\mu_0(\mu_i, \Phi)$ $\tau_0(\mu_i, \Phi)$

$x_0$ : concentration initiale en éthanol

$\Phi$  : fraction volumique en particules solides

$x$  : fraction massique en particules solides

PG : PropylèneGlycol

<sup>a</sup> : référencé par Kitanovski et al. ( 2005)

Tableau 3.5- 1 : Références bibliographiques fournissant des relations empiriques

Les mélanges utilisés sont des mélanges eau/éthanol pour les trois premiers auteurs. Seul Doetsch (2001) fournit des résultats avec d'autres types de mélange.

### 1. Cas des coulis de glace

La Figure 3.5-1 présente une comparaison des consistances que nous avons obtenues pour les coulis de glace de Hycool-25, avec les résultats expérimentaux de Ben Lakhdar (1998).

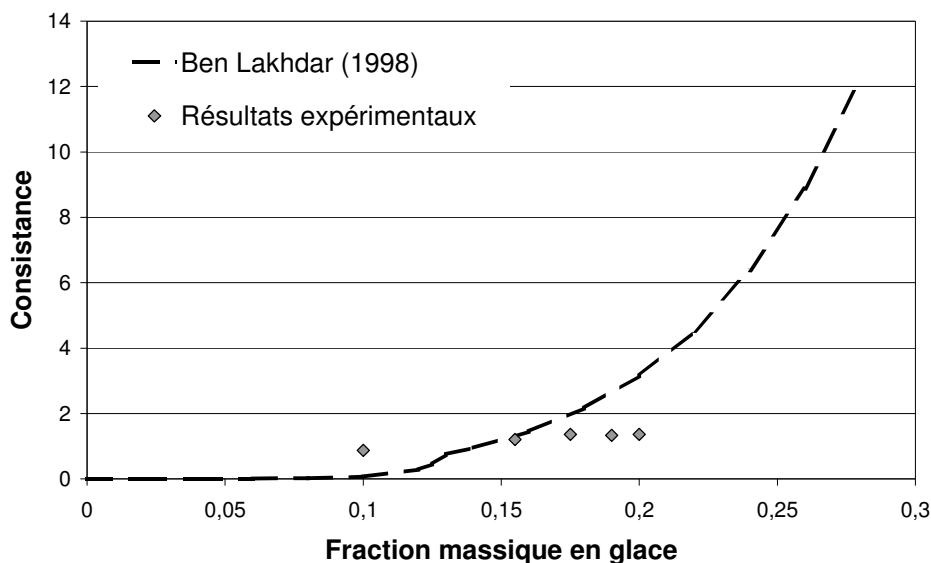


Figure 3.5-1 : Comparaison de la consistance des coulis de glace de HYCOOL-25 avec celle des coulis de glace obtenus avec un mélange eau/éthanol (Ben Lakhdar, 1998)

Les ordres de grandeur des consistances des coulis de glace obtenus à partir de HYCOOL (nos résultats) et à partir du mélange eau/éthanol (Ben Lakhdar, 1998) sont de même ordre de grandeur. Cependant, la consistance du mélange Hycool-25 est moins dépendante de la teneur en glace que pour les mélange eau/éthanol.

La Figure 3.5-2 permet quant à elle de comparer les indices d'écoulement des coulis de glace obtenus à partir d'une solution de formiate de potassium (Hycool-25) et de mélange eau/éthanol.

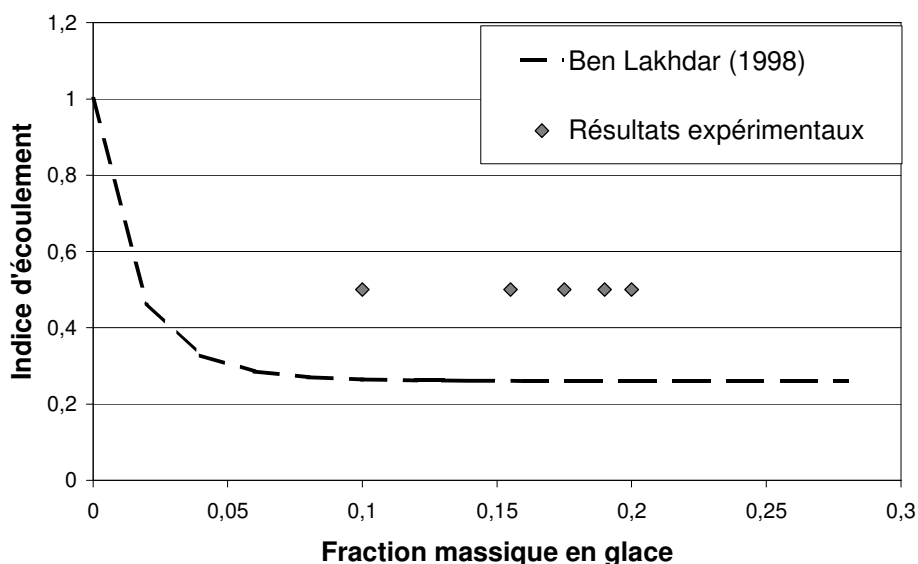


Figure 3.5- 2 : Comparaison de l'indice d'écoulement des coulis de glace de Hycool avec celui des coulis de glace obtenus avec un mélange eau/éthanol (Ben Lakhdar, 1998)

Dans le domaine de concentration en particules solides exploré (>10% vol.), l'indice d'écoulement des coulis de glace formés à partir du mélange HYCOOL ne varie pas. Ce même résultat a été observé par Ben Lakhdar (1998). Il semble cependant que le coulis de

glace obtenu avec HYCOOL soit moins rhéofluidifiant que les coulis obtenus à partir de mélanges eau+éthanol

Ainsi, la comparaison entre nos données expérimentales et les relations empiriques n'est pas bonne. Les figures 1 et 2, qui reprennent les corrélations de Ben Lakhdar, si elles sont correctes en tendance, ne sont pas précises en valeur. La raison probable est la différence de fluides étudiés. Ben Lakhdar a étudié un mélange eau/éthanol alors que notre système est une solution de formiate de potassium. Les fluides présentent des différences physiques liées à leur viscosité propre, ainsi qu'à leur capacité de pouvoir modifier la taille des cristaux. Ainsi, le formiate de potassium qui est le composant majoritaire du fluide HYCOOL est un anti-agglomérant utilisé dans l'industrie pétrolière pour prévenir la formation des bouchons d'hydrates. Nous pouvons donc nous attendre à ce qu'il conserve cette propriété dans nos mélanges. Dès lors, si l'on se réfère au modèle que nous avons proposé, la dimension fractale des agrégats peut varier avec les propriétés physico-chimiques de chaque fluide, et donc la viscosité du coulis peut varier de façon significative d'un coulis à l'autre, et ceci à même teneur volumique en particules.

## 2. Cas des coulis d'hydrates de TBAB

Le comportement rhéologique des coulis d'hydrates de TBAB a été modélisé à l'aide d'une loi de type fluide de Bingham. Cette modélisation fait intervenir une contrainte seuil. La comparaison la plus intéressante est alors celle qui est faite avec le modèle proposé par Doetsch (2001). Cet auteur a modélisé le comportement de coulis de glace obtenus avec différents mélanges eau/additif par une loi de Casson (Eq. 3.5-1). Cette description rhéologique fait alors intervenir les paramètres de Casson  $\tau_c$  (contrainte seuil) et  $\eta_c$  (viscosité apparente).

$$\begin{cases} Si & \tau \leq \tau_c & \dot{\gamma} = 0 \\ Si & \tau > \tau_c & \tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + k_c \dot{\gamma}^{1/2} \end{cases} \quad \text{Eq.3.5-1}$$

Les paramètres de Casson sont corrélés à la teneur en particules, mais également à la viscosité initiale du fluide porteur, ce qui donne, a priori, un caractère universel à la corrélation. Les paramètres de Casson peuvent être déterminés graphiquement à l'aide de figures (publiées par Doetsch (2001)), comme indiquées sur les Figure 3.5-3.

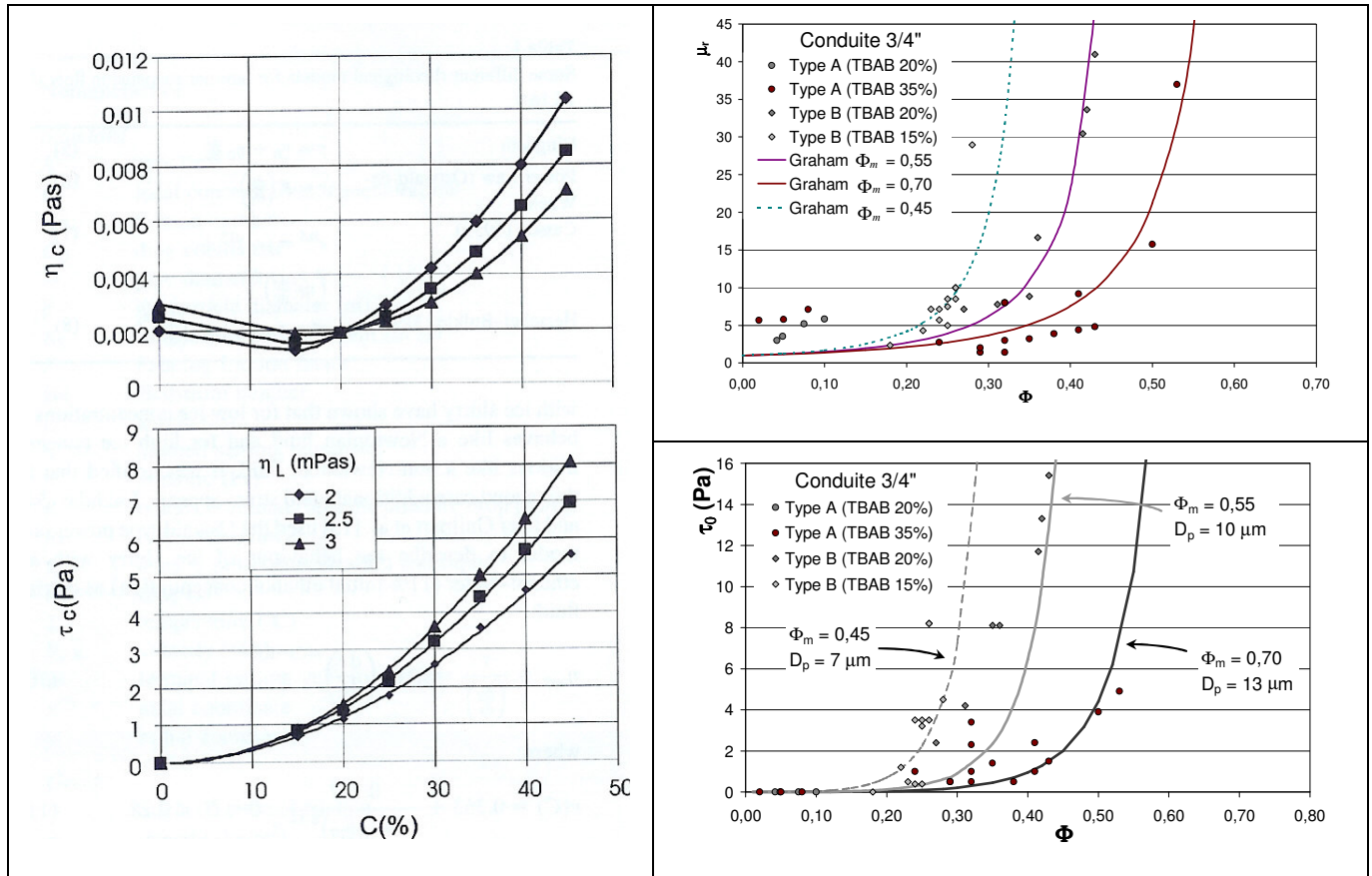


Figure 3.5-3: Comparaison qualitative des viscosités et contraintes seuil expérimentales obtenues sur les coulis de TBAB (à droite) avec les paramètres de Casson proposés Doetsch (2001)

Les figures 3.5-3 rapprochent le modèle de Doetsch avec nos résultats expérimentaux., et notre modèle. Seule la contrainte seuil peut être directement comparée car la dépendance de la contrainte seuil en fonction du cisaillement ne s'exprime pas de la même façon entre nos modèles. (Figure 3.5-4)

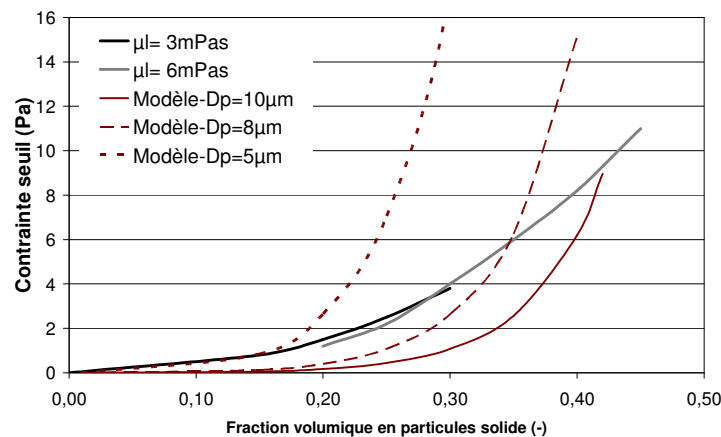


Figure 3.5-4: Comparaison du modèle de Doetsch avec notre modèle de contrainte seuil.  
( $A=8.10^{-20} J$ ,  $\Phi_m=0,60$ )

On constate que l'expression des contraintes seuils est du même ordre de grandeur entre les deux modèles. Cependant, nos résultats sur les coulis de TBAB montre que la contrainte seuil est beaucoup plus dépendante de la concentration en particules que ne le prédit le modèle de Doetsch.

La Figure 3.5-5 propose enfin une comparaison des rhéogrammes obtenus par Doetsch (2001) avec ceux que nous avons obtenus pour une des fluides de viscosité initiale égale à 3 mPas (qui correspond à une solution de TBAB de concentration initiale 15%). Sur cette figure sont superposées les courbes correspondant à des fractions volumiques en particules de 20% et 30%.

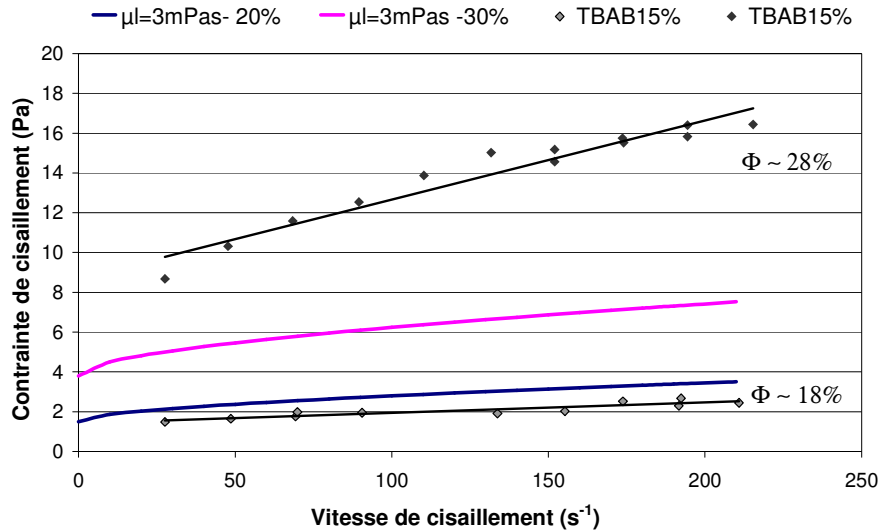


Figure 3.5-5 : Comparaison des rhéogrammes obtenus par Doetsch (2001) avec nos résultats expérimentaux. ( $\mu_l = 3\text{mPas}$ )

Le comportement des coulis de glace étudiés par Doetsch et des coulis d'hydrates de TBAB sont différents. Cette différence est d'autant plus importante que la teneur en particule est importante. Le modèle de Doetsch ne permet pas de retrouver l'évolution brutale des paramètres rhéologiques tel que nous les observons expérimentalement.

La nature des suspensions d'hydrates de TBAB et de glace étant différentes, il n'est alors pas surprenant d'observer des comportements rhéologiques différents. Le modèle de Doetsch avec deux paramètres libres ne permet donc pas de retrouver nos résultats expérimentaux. Notre modèle, avec un paramètre libre supplémentaire ( $\Phi_m$ ) permet quant à lui de décrire l'apparition d'une teneur volumique maximale en particules au-delà de laquelle la viscosité apparente de la suspension devient très grande.





## PARTIE 4 : MODELISATION DES ECOULEMENTS DE SUSPENSIONS

Chapitre 4.1 : Construction du modèle.....	<b>165</b>
1- Description du phénomène physique.....	165
2- Mise en équation.....	167
3- Conditions aux limites.....	170
4- Comparaison des deux types d'écoulements.....	172
Chapitre 4.2 : Méthode de résolution numérique.....	<b>175</b>
1- Discrétisation.....	175
2- Ecriture du problème sous forme matricielle.....	175
3- Algorithme de résolution.....	180
Chapitre 4.3 : Résultats des simulations numériques.....	<b>183</b>
1- Validation du modèle.....	183
2- Suivi de la stratification au cours de l'écoulement.....	186
3- Cartes d'écoulement.....	190
4- Comparaison avec les résultats expérimentaux.....	192
5- Conclusion.....	195



## Construction du modèle

Nous avons vu, lors de l'analyse des résultats expérimentaux réalisée dans la Partie 3, que les suspensions en écoulement peuvent se comporter de différentes manières selon leur vitesse moyenne. Ceci peut s'interpréter par des phénomènes de stratification, lorsque les effets de flottabilité sont suffisamment importants par rapport aux effets d'inertie. Nous cherchons maintenant à décrire, par des simulations numériques, les effets de la stratification sur les profils de vitesse et les pertes de charge en conduites horizontales.

Ce chapitre réalise, dans un premier temps, la description d'un modèle de comportement des suspensions en écoulement. Ce problème est ensuite mis en équations, puis écrit sous forme matricielle.

### 1. Description du problème physique

On considère un écoulement de fluide entre deux plaques planes parallèles supposées infinies. Le problème est alors invariant selon Oy. La direction principale de l'écoulement est Ox, axe horizontal. L'axe Oz est vertical ascendant, l'accélération de la pesanteur s'écrivant alors :  $\mathbf{g} = -g \mathbf{e}_z$ .

La suspension en écoulement est composée d'une phase liquide, de masse volumique et viscosité dynamique connues ( $\rho_l$  et  $\mu_l$ ), et d'une phase solide, de masse volumique connue ( $\rho_s$ ) et différente de la masse volumique du liquide. Au cours de l'écoulement, les particules en suspension, soumises aux effets de la flottabilité et aux forces de traînée, peuvent adopter des trajectoires différentes des lignes de courant de la phase liquide. En effet, si les particules ont, par exemple, une masse volumique inférieure à celle du liquide, elles peuvent, peu à peu, se rassembler sur le haut de la conduite et donner lieu à un écoulement stratifié (Figure 4.1-1).

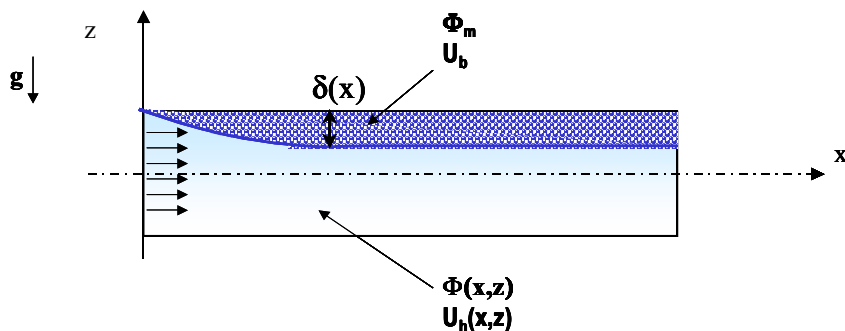


Figure 4.1-1 : Représentation de la formation d'un lit de particules ( $\rho_l > \rho_s$ )

Comme cela a été discuté dans le Chapitre 1.5, différents paramètres interviennent dans le phénomène de stratification. Ceux-ci sont récapitulés ci-après :

- $\Delta\rho = |\rho_l - \rho_s|$  La flottabilité est la force motrice de la stratification. Ses effets sont d'autant plus importants que la différence de densité entre les deux phases est grande.

- $\mu_l$  La stratification est d'autant moins importante que le fluide liquide est visqueux (effet des forces de traînée).
- $\bar{U}$  La stratification sera d'autant moins importante que cette vitesse d'entraînement est grande. Elle agit, en effet, sur les forces de traînée et les phénomènes de mise en suspension par le cisaillement.
- $D_p$  Les plus petites particules se comportent comme des traceurs de l'écoulement et suivent les lignes de courant, alors que les grosses ont plutôt tendance à sédimenter.

Nous cherchons ici à mettre en évidence l'influence de ces différents paramètres et à reconstruire les courbes d'écoulement de suspensions de diverses natures.

### 1.1. Principe de la modélisation

Les objectifs de la modélisation sont, d'une part, de mettre en évidence les effets de la stratification sur les profils de vitesse et les pertes de charge, d'autre part, de pouvoir définir des conditions de stratification ou de non-stratification d'une suspension sur une distance donnée. Le principe est alors de suivre l'évolution des profils de concentration en particules et de vitesse, en fonction de la distance parcourue par la suspension. Pour ce faire, nous allons construire une modélisation de l'écoulement par une méthode de différences finies sous MATLAB.

### 1.2. Hypothèses sur l'écoulement

On suppose que l'on a affaire à un écoulement 2D, laminaire, stationnaire, non établi dans le cas général, c'est-à-dire que la répartition des particules dans la conduite peut varier avec la distance parcourue par l'écoulement ( $x$ ). On note  $U^l$  la vitesse de la phase liquide, et  $U^s$  celle de la phase solide. Les hypothèses simplificatrices utilisées pour la modélisation sont les suivantes :

**H1 :** Les particules solides et le liquide ont même vitesse axiale :  $U_x$ .

**H2 :** Les particules solides ont une vitesse de glissement verticale (selon Oz) induite par les forces de flottabilité ; elle est notée  $w$ .

**H3 :** Le mouvement de glissement des particules n'influence pas le mouvement de la phase liquide, dont la seule composante de vitesse non nulle est selon Ox :

$$\mathbf{U}^l \cdot \mathbf{e}_z = 0, \quad \mathbf{U}^l = U_x \mathbf{e}_x.$$

**H4 :** La vitesse du mélange s'écrit sous la forme :

$$\mathbf{U}^m = U_x \mathbf{e}_x + w \Phi \mathbf{e}_z \tag{Eq. 4.1-1}$$

**H5 :** Le débit volumique s'exprime en fonction des vitesses moyennes de chaque phase et de la fraction volumique en particules sous la forme de l'Eq. 4.1-2.

$$Q = AU^m \cdot \mathbf{e}_x = A(\Phi U^s \cdot \mathbf{e}_x + (1 - \Phi)U^l \cdot \mathbf{e}_x) = AU_x \quad \text{Eq. 4.1-2}$$

**H6 :** On distingue deux types d'écoulements :

- Ecoulement homogène ou hétérogène, pour lesquels la fraction volumique en particules est, en tout point d'une section de conduite, inférieure à  $\Phi_m$ .
- Ecoulement à lit mobile, pour lequel la fraction volumique en particules vaut  $\Phi_m$  dans une partie de la conduite. Il s'agit du bas de la conduite si  $\rho_s > \rho_l$ , et du haut si  $\rho_s < \rho_l$ . Dans ce cas, les particules solides forment un lit compact dont l'épaisseur est notée  $\delta$ .

## 2. Mise en équations

### 2.1. Caractéristiques physiques du mélange

La masse volumique du mélange est définie par l'Eq. 4.1-3 :

$$\rho^m = \Phi \rho_s + (1 - \Phi) \rho_l \quad \text{Eq. 4.1-3}$$

La viscosité du mélange peut être calculée à partir de différentes lois de viscosité des suspensions. Il faudra alors choisir une loi de viscosité adaptée au cas traité.

On peut, par exemple, choisir la relation semi-empirique proposée par Thomas (1965) (Eq. 4.1-4), valable localement en supposant que la suspension est homogène dans un petit volume au voisinage du point considéré.

$$\mu_0(x, z) = \mu_l \left( 1 + 2,5\Phi(x, z) + 10,05\Phi(x, z)^2 + 0,00273 \exp(16,6\Phi(x, z)) \right) \quad \text{Eq. 4.1-4}$$

### 2.2. Equation de continuité

On définit la vitesse barycentrique du mélange ( $U_p$ ) à partir de l'Eq. 4.1-5.

$$\rho^m U_p = \Phi \rho_s U^s + (1 - \Phi) \rho_l U^l \quad \text{Eq. 4.1-5}$$

La conservation de la masse du mélange impose l'équation Eq. 4.1-6, qui se simplifie en l'Eq. 4.1-7 avec nos hypothèses et notations.

$$\frac{\partial \rho^m}{\partial t} + \frac{\partial (\rho^m U_{p_x})}{\partial x} + \frac{\partial (\rho^m U_{p_z})}{\partial z} = 0 \quad \text{Eq. 4.1-6}$$

$$\frac{\partial \rho^m U_{p_x}}{\partial x} + \frac{\partial (\Phi \rho_s w)}{\partial z} = 0 \Leftrightarrow \text{div} (\rho^m U_p) = 0 \quad \text{Eq. 4.1-7}$$

### 2.3. Bilan local de quantité de mouvement

Le bilan de quantité de mouvement peut être écrit pour la phase liquide, la phase solide ou pour le mélange. Dans les deux premiers cas, il fait intervenir une force d'interaction ( $F^{s-l}$ ) entre les phases continue et dispersée ; il s'agit, entre autres, de la force de traînée. Dans le dernier cas, ces forces d'interactions n'apparaissent pas dans le bilan de quantité de mouvement, mais sont réintroduites par l'écriture d'un bilan de population. La vitesse de flottaison des particules ( $w$ ) est donnée par l'équilibre des forces de traînée et de pesanteur.

Dans chaque cas, les décompositions des bilans de quantité de mouvement, selon les axes  $Ox$  et  $Oz$  s'écrivent :

❖ Phase liquide :

$$\begin{cases} U_x \frac{\partial}{\partial x} [(1-\Phi)\rho_l U_x] + (1-\Phi) \frac{\partial P}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( (1-\Phi)\mu_0 \frac{\partial U_x}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( (1-\Phi)\mu_0 \frac{\partial U_x}{\partial z} \right) = F_x^{s-l} \\ (1-\Phi) \frac{\partial P}{\partial z} + [(1-\Phi)\rho_l]g = F_z^{s-l} \end{cases} \quad \text{Eq. 4.1-8}$$

❖ Phase solide :

$$\begin{cases} U_x \frac{\partial}{\partial x} [\Phi\rho_s U_x] + w \frac{\partial}{\partial z} [\Phi\rho_s U_x] + \Phi \frac{\partial P}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \Phi\mu_0 \frac{\partial U_x}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \Phi\mu_0 \frac{\partial U_x}{\partial z} \right) = -F_x^{s-l} \\ U_x \frac{\partial}{\partial x} [\Phi\rho_s w] + w \frac{\partial}{\partial z} [\Phi\rho_s w] + \Phi \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \Phi\mu_0 \frac{\partial w}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \Phi\mu_0 \frac{\partial w}{\partial z} \right) + [\Phi\rho_s]g = -F_z^{s-l} \end{cases} \quad \text{Eq. 4.1-9}$$

Par sommation des équations pour les phases solide et liquide (Eq. 4.1-8 et Eq. 4.1-9), on obtient l'équation de bilan de quantité de mouvement pour le mélange (

Eq. 4.1-10).

❖ Mélange :

$$\begin{cases} U_x \frac{\partial}{\partial x} [(\Phi\rho_s + (1-\Phi)\rho_l) U_x] + w \frac{\partial}{\partial z} [\Phi\rho_s U_x] + \frac{\partial P}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu_0 \frac{\partial U_x}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu_0 \frac{\partial U_x}{\partial z} \right) = 0 \\ U_x \frac{\partial}{\partial x} [\Phi\rho_s w] + w \frac{\partial}{\partial z} [\Phi\rho_s w] + \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \Phi\mu_0 \frac{\partial w}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \Phi\mu_0 \frac{\partial w}{\partial z} \right) + (\Phi\rho_s + (1-\Phi)\rho_l)g = 0 \end{cases} \quad \text{Eq. 4.1-10}$$

Si l'on introduit la masse volumique du mélange, définie par l'Eq. 4.1-3, le bilan de quantité de mouvement pour le mélange se réécrit sous la forme de l'Eq. 4.1-11.

$$\begin{cases} U_x \frac{\partial}{\partial x} [\rho^m U_x] + w \frac{\partial}{\partial z} [\Phi\rho_s U_x] + \frac{\partial P}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \mu_0 \frac{\partial U_x}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu_0 \frac{\partial U_x}{\partial z} \right) = 0 \\ U_x \frac{\partial}{\partial x} [\Phi\rho_s w] + w \frac{\partial}{\partial z} [\Phi\rho_s w] + \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \Phi\mu_0 \frac{\partial w}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \Phi\mu_0 \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \rho^m g = 0 \end{cases} \quad \text{Eq. 4.1-11}$$

De plus, en considérant que la direction privilégiée de l'écoulement est selon Ox, on peut supposer que  $w\Phi \ll U_x$  et  $\frac{\partial U_x}{\partial x} \ll \frac{\partial U_x}{\partial z}$ . Dans ce cas, l'Eq. 4.1-11 se simplifie en l'Eq. 4.1-12. La projection selon Ox exprime que la perte de charge est liée aux frottements visqueux. Selon Oz, la pression est hydrostatique.

$$\begin{cases} \frac{\partial P}{\partial x} \approx \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu_0(\Phi) \frac{\partial U_x}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial P}{\partial z} \approx -\rho^m g \end{cases} \quad \text{Eq. 4.1-12}$$

#### 2.4. Bilan de matière

Le bilan de matière prend en compte l'advection des particules par l'écoulement selon Ox (leur diffusion étant négligée dans cette direction) et la diffusion des particules selon Oz. En régime stationnaire, il s'écrit alors sous la forme de l'Eq. 4.1-13.

$$\frac{\partial}{\partial x} (U(x)\Phi(x, z)) = \frac{\partial}{\partial z} \left( D(x, z) \frac{\partial \Phi(x, z)}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (w(x, z)\Phi(x, z)) \quad \text{Eq. 4.1-13}$$

Nous nous plaçons dans le cas d'un écoulement laminaire. Le coefficient de diffusion moléculaire, lié au mouvement brownien, est donc négligeable tandis qu'un coefficient de diffusion turbulent n'est pas adapté. Nous supposons alors que le phénomène de diffusion sera induit par le cisaillement entre les couches, de différentes concentration en particules, glissant les unes sur les autres. Ce coefficient de diffusion est alors supposé proportionnel au cisaillement (Eq. 4.1-14), comme suggéré par Leighon et Acrivos (1986) (voir Chapitre 1.5).

$$D_\gamma \approx \frac{\dot{\gamma} D_p^2}{12} \Phi^2 \left( 1 + \frac{1}{2} \exp(8,8\Phi) \right) \quad \text{Eq. 4.1-14}$$

En ce qui concerne la vitesse de flottaison (ou vitesse de glissement des particules par rapport au fluide), il s'agit de la vitesse terminale de remontée d'une particule isolée dans un milieu au repos ( $w_0$ ), modifiée par la présence des autres particules. En effet, les particules environnantes sont, de manière générale, un frein à la sédimentation si les particules élémentaires ne s'agrègent pas. L'expression retenue pour cette vitesse de flottaison est basée sur celle proposée par Richardson & Zaki (1954) (voir Chapitre 1.5). On se propose simplement d'en modifier l'expression en introduisant la fraction volumique de compactage maximal  $\Phi_m$ . En effet, la vitesse de flottaison doit tendre vers 0 lorsque la fraction volumique en particules tend vers  $\Phi_m$ . On obtient alors une expression de la vitesse de flottaison des particules sous la forme de l'Eq. 4.1-15.

$$w = w_0 \left( 1 - \frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^n \quad \text{Eq. 4.1-15}$$

avec  $w_0 = \frac{D_p^2 (\rho_s - \rho_l) g}{18\mu_l}$ , vitesse de Stokes.



L'exposant  $n$ , qui est un paramètre déterminé expérimentalement, est compris entre 2,3 et 4,7 pour des particules de forme quasiment sphérique.

La conservation de la phase solide s'écrit selon l'Eq. 4.1-16, en distinguant les couches compactes et hétérogènes dans le cas où l'écoulement est stratifié.

$$A\bar{\Phi} = A_b\Phi_m + \int_{A-A_b} \Phi(z) dz \quad \text{Eq. 4.1-16}$$

où  $\bar{\Phi}$  est la fraction volumique moyenne en particules dans une section de la conduite, et  $A_b$  la section de passage du lit formé par les particules.

### 3. Conditions aux limites

#### 3.1. Entrée de la conduite

Le profil de concentration à l'entrée de la conduite est imposé par l'utilisateur. Il peut être choisi uniforme afin de suivre l'évolution de la répartition des particules dans différentes sections de droite de conduite le long de l'écoulement.

Le profil de vitesse est ensuite calculé à partir du profil de concentration imposé à l'entrée de la conduite.

#### 3.2. Vitesse

Des conditions limites sont imposées sur la vitesse de l'écoulement au niveau des parois de la conduite. On distingue deux cas, selon la valeur de la concentration en particules au proche voisinage de la paroi, notée  $\Phi_p$ .

- Si  $\Phi_p < \Phi_m$  : La vitesse du mélange est nulle à la paroi, selon la condition de non-glissement. Dans ce cas, tout se passe comme s'il n'y avait que du liquide au voisinage de la paroi, la surface de contact entre les particules solides et la paroi étant négligeable devant la celle entre le fluide porteur et la paroi.
- Si  $\Phi_p = \Phi_m$  : Dans ce cas, un lit compact de particules s'est formé à l'une ou l'autre des parois. On suppose que celui-ci se déplace à une vitesse uniforme  $U_b$ , vitesse de glissement à la paroi, puisque les particules solides et la phase sont supposées avoir la même vitesse axiale  $U_x$ . On adopte alors une modélisation à deux couches de l'écoulement. La valeur de cette vitesse  $U_b$  est donnée par l'écriture de l'équilibre mécanique du lit mobile. La vitesse moyenne de la phase hétérogène, non compacte, est notée  $U_h$ .

La méthode de résolution est inspirée des travaux de Doron & Barnea (1987). Elle consiste à écrire le bilan macroscopique des forces appliquées sur chacune des deux couches : la phase hétérogène (Eq. 4.1- 17) et le lit mobile (Eq. 4.1- 18).

$$A_h \frac{dP}{dx} = -\tau_h S_h - \tau_i S_i \quad \text{Eq. 4.1- 17}$$

$$A_b \frac{dP}{dx} = -F_b + \tau_i S_i \quad \text{Eq. 4.1- 18}$$

$A_h$  et  $A_b$  sont respectivement les sections de passage de la phase hétérogène et du lit mobile ;  $S_i$ ,  $S_h$  et  $S_b$  les interfaces entre les deux phases, entre la phase hétérogène et la paroi, et entre le lit mobile et la paroi. Les expressions de ces différentes surfaces par unité de longueur sont explicitées dans le cas d'une conduite rectangulaire ou d'une conduite cylindrique dans l'Annexe 6.

L'introduction de la force  $F_b$  permet de prendre en compte les interactions entre la paroi de la conduite et le lit mobile. Elle se décompose en plusieurs termes, dont les significations sont rappelées ci-après, et s'exprime sous la forme globale donnée par l'Eq. 4.1- 19.

$$F_b = \underbrace{\tau_b S_b}_1 + \underbrace{\eta |\rho_s - \rho_l| g \Phi_m A_b}_2 + \underbrace{\eta \frac{\tau_i S_i}{\tan(\phi)}}_3 \quad \text{Eq. 4.1- 19}$$

- **1** : Force de résistance hydrodynamique entre le lit mobile et la paroi de la conduite ;
- **2** : Effet des forces de flottabilité (ou poids apparent du lit de particules) ;
- **3** : Transmission par le lit de la contrainte à l'interface lit mobile/hétérogène ;  $\phi$  est l'angle de frottement interne ( $0,35 \leq \tan(\phi) \leq 0,75$ ).

Alors que **1** apparaît lorsque le lit est mobile, **2** et **3** correspondent à des forces résistantes qui existent même si le lit est fixe.  $\eta$  est le coefficient de frottement de Coulomb et est supposé constant pour un solide donné.

Nous utiliserons pour nos calculs les valeurs de  $\eta$  et  $\tan(\phi)$  proposées par Doron & Barnea (1995) :  $\eta = 0,27$ ,  $\tan(\phi) = 0,60$ .

Doron & Barnea (1987) proposent d'exprimer la contrainte de cisaillement  $\tau_b$  sous la forme de l'Eq. 4.1- 20.

$$\tau_b = \frac{1}{2} f_b \rho_b U_b^2 \quad \text{avec} \quad f_b = 0,046 \left( \frac{\rho_b U_b D_b}{\mu_b} \right)^{-0,2} \quad \text{et} \quad D_b = 4A_b / (S_b + S_i) \quad \text{Eq. 4.1- 20}$$

où  $f_b$  est le coefficient de perte de charge et  $D_b$  le diamètre hydraulique du lit compact de particules. L'expression de  $f_b$  donnée précédemment est valable pour un écoulement laminaire. Dans le cas où l'écoulement est turbulent, l'expression proposée est similaire, seuls les coefficients sont différents (Eq.4.1-21)

$$f_b = 16 \left( \frac{\rho_b U_b D_b}{\mu_b} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 4.1- 21}$$

### 3.3. Concentration en particules

Le flux de particules est nul aux parois de la conduite, ces dernières ne pouvant être traversées.

La fraction volumique en particules ne peut dépasser la fraction volumique de compactage maximal, qui est, pour nous, un paramètre ajustable. En toute rigueur, celle-ci dépend des propriétés des particules en suspension et de l'intensité du cisaillement. On doit donc vérifier que, en tout point de la conduite :  $0 \leq \Phi(x, z) \leq \Phi_m$ .

On peut remarquer que l'intégration de l'Eq. 4.1-13 donne  $\int_A \Phi U dz = \overline{\Phi} \overline{U} A$ , ce qui exprime la conservation de la fraction de mélange pondérée par la vitesse.

## 4. Comparaison des deux types d'écoulements

Le Tableau 4.1-1 récapitule ce qui a été dit précédemment et met en évidence les différences entre les deux types d'écoulements considérés dans cette modélisation.

Alors que les équations sont valables dans toute la section de la conduite dans le cas A, nous introduisons un modèle à deux couches dans le cas B.

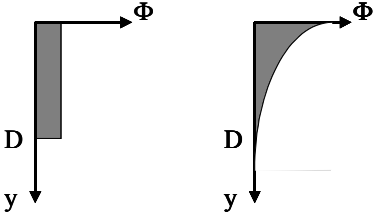
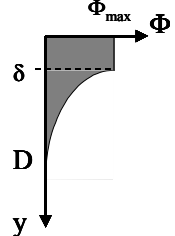
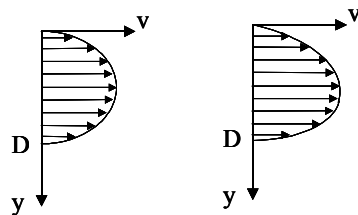
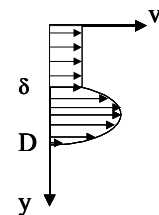
	Cas A Ecoulement homogène ou hétérogène	Cas B Ecoulement à lit mobile
Allure du profil de concentration		
Allure du profil de vitesse		
Méthode de résolution	L'Eq. 4.1-12 est vraie partout. La position du maximum de vitesse se déplace vers les zones de plus faible viscosité s'il existe un gradient de $\Phi$ .	Modèle à deux couches inspiré des travaux de Doron & Barnea (1987) L'Eq. 4.1-12 est vraie dans la zone hétérogène. $U_b$ est calculée par un bilan des forces appliquées sur le lit compact.
Conditions limites	$U_p = 0$ : Non-glissement de chaque côté	$U_p = 0$ dans la phase hétérogène $U_b$ uniforme dans le lit de particules
Conservation du débit	$A\bar{U} = \int_A U(x, z) dz$	$A\bar{U} = A_b U_b + A_h U_h$ $A\Phi\bar{U} = A_b U_b \Phi_m + A_h U_h \Phi_h$ $A(1 - \Phi)\bar{U} = A_b U_b (1 - \Phi_m) + A_h U_h (1 - \Phi_h)$
Conservation de la matière	$A\bar{\Phi} = \int_A \Phi(x, z) dz$	$A\bar{\Phi} = A_b \Phi_m + \int_{A_h} \Phi(x, z) dz$
Notations		$\delta$ : épaisseur du lit mobile $U_b U_h$ : vitesse moyenne du lit compact et de la phase hétérogène

Tableau 4.1-1: Comparaison des deux types d'écoulements



## Méthode de résolution numérique

Le chapitre précédent a présenté une description des phénomènes physiques rencontrés et leur mise en équations. Nous présentons ici la méthode de résolution numérique utilisée.

Ce chapitre décrit ainsi la méthode de discrétisation du domaine considéré, puis l'écriture du problème physique sous forme matricielle et enfin l'algorithme de résolution.

*Remarque préalable* : Toute cette démarche est présentée ici dans le cas où les particules sont de masse volumique inférieure à celle du fluide porteur, c'est-à-dire que le lit mobile, s'il existe, est situé dans la partie supérieure de la conduite. Le cas où les particules ont plutôt tendance à sédimenter sur le bas de la conduite est obtenu en inversant la direction de l'axe  $Oz$ , tout le raisonnement suivant étant encore valable.

### 1. Discrétisation

Nous choisissons de discrétiser le domaine 2D compris entre les deux plans parallèles par un maillage composé de cellules rectangulaires. Ces cellules sont de largeur  $\Delta x$  et de hauteur  $\Delta z$ , comme représenté sur la Figure 4.2-1. On a alors  $M_x$  mailles selon la direction de l'écoulement ( $Ox$ ), et  $M_z$  mailles selon la verticale ( $Oz$ ). Les points de calcul sont alors les points d'intersection du maillage. On obtient ainsi  $M_x + 1$  points de calcul selon la direction  $Ox$  et  $M_z + 1$  points de calcul selon  $Oz$ .

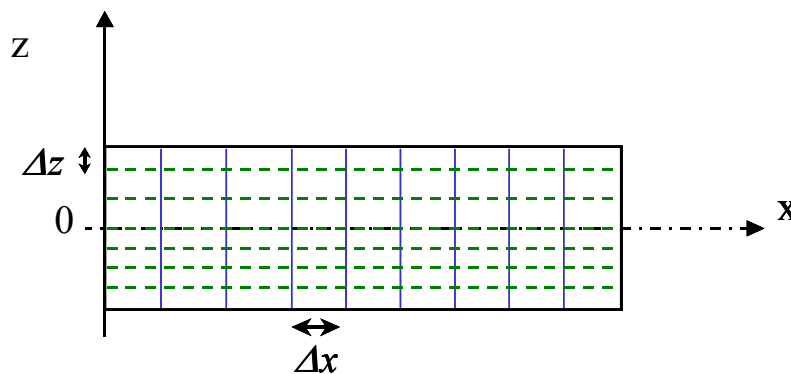


Figure 4.2-1 : Discrétisation du domaine de calcul

La hauteur  $\Delta z$  des mailles doit être choisie de manière à ce que le volume environnant puisse être considéré comme homogène. Elle doit donc être grande devant la taille des particules en suspension, mais suffisamment petite pour que le gradient de concentration soit négligeable à l'intérieur de la maille.

### 2. Ecriture du problème sous forme matricielle

On utilise un schéma amont explicite pour transformer les systèmes d'Equations aux Dérivées Partielles (EDP) en système matriciel.

On utilise, de manière générale, l'indice  $i$  pour désigner la position du point considéré selon la verticale. L'exposant  $n$  permet de repérer sa position selon l'axe de la conduite. La Figure 4.2-

2 présente, par exemple, l'écriture du champ  $U$  en fonction du point de l'espace considéré. Par la suite, cette notation est utilisée pour toutes les variables.

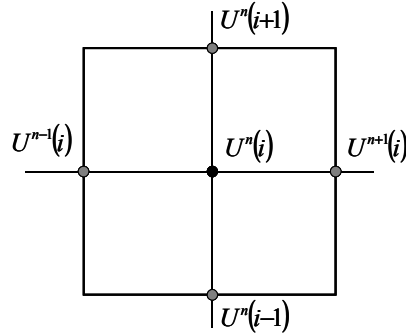


Figure 4.2-2 : Indexation des points de calcul

### 2.1. Bilan de quantité de mouvement

L'EDP correspondant au bilan de quantité de mouvement, présentée dans le Chapitre 4.1 (Eq. 4.1-12), s'écrit sous la forme discrétisée suivante (Eq. 4.2-1) ou, plus simplement, sous la forme d'un produit matriciel (Eq. 4.2-2).

$$\mu_0(i+1) \frac{U(i+1) - U(i)}{\Delta z^2} - \mu_0(i) \frac{U(i) - U(i-1)}{\Delta z^2} = \frac{\Delta P}{\Delta x} \Big)^n \quad \text{Eq. 4.2-1}$$

$$\text{soit } \mu_0(i+1)U(i+1) - [\mu_0(i) + \mu_0(i+1)]U(i) + \mu_0(i)U(i-1) = \Delta z^2 \frac{\Delta P}{\Delta x} \Big)^n$$

$$\mathbf{A}\mathbf{U}=\mathbf{B} \quad \text{Eq. 4.2-2}$$

Cette équation est valable dans la partie homogène ou hétérogène de l'écoulement, où la suspension est non compacte. Dans le lit mobile, la vitesse est imposée constante et égale à  $U_b$ . On note  $N_h$  le nombre de mailles verticales comprises dans la partie hétérogène de l'écoulement, et  $N_b$  le nombre de celles comprises dans le lit mobile, s'il existe. On a alors :  $N_h + N_b = M_z$ .

$\mathbf{A}$  est une matrice carrée tridiagonale de dimensions  $(M_z+1) \times (M_z+1)$  dont la plupart des coefficients sont nuls. Les expressions des coefficients non nuls de la matrice  $\mathbf{A}$  et du vecteur colonne  $\mathbf{B}$  sont explicitées par les équations Eq. 4.2-3 et Eq. 4.2-4.

Pour  $2 \leq i \leq N_h$

$$A(i, i-1) = 1$$

$$A(i, i) = -(1 + \beta(i))$$

$$A(i, i+1) = \beta(i)$$

$$\text{avec } \beta(i) = \frac{\mu_0(i+1)}{\mu_0(i)}$$

Eq. 4.2-3

Pour  $N_h \leq i \leq M_z + 1$

$$A(i, i) = 1$$

$$\begin{aligned}
 \text{Pour } 2 \leq i \leq N_h - 1 : \quad & B(i) = \left( \frac{\Delta z^2}{\mu_0(i)} \frac{\Delta P}{\Delta x} \right)^n \\
 \text{Pour } i = N_h \quad & B(N_h) = \frac{\Delta z}{\mu_0(i)} \tau_i + U_b \\
 \text{Pour } N_h + 1 \leq i \leq M_z + 1 : \quad & B(i) = U_b
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 4.2-4}$$

D'autre part, la conservation du débit permet de s'affranchir du fait que la perte de charge est elle aussi une inconnue. Celle-ci s'écrit selon l'Eq. 4.2-5.

$$\sum_{1 \leq i \leq M} \alpha(i) U(i) = (M + 1) \bar{U}
 \tag{Eq. 4.2-5}$$

Où  $\alpha$  est une fonction de pondération dont l'intérêt est présenté ci-après. La perte de charge linéaire est ensuite obtenue à l'aide de l'Eq. 4.2-1.

Les allures de la matrice **A** et du vecteur **B** sont alors données par la Figure 4.2-3. Le profil de vitesse dans la section droite de conduite considérée est obtenu par inversion du système linéaire décrit par l'Eq. 4.2-2.

$$\begin{pmatrix}
 1 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 1 & -(1 + \beta(2)) & \beta(2) & 0 & \dots & 0 \\
 0 & \dots & 0 & 1 & -(1 + \beta(i)) & \beta(i) & 0 & \dots & 0 \\
 0 & \dots & \dots & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\
 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\
 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & 1
 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix}
 U(1) \\
 U(2) \\
 \vdots \\
 U(i) \\
 \vdots \\
 U(N_h) \\
 U(N_h + 1) \\
 \vdots \\
 U(M_z + 1)
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 0 \\
 B(2) \\
 \vdots \\
 B(i) \\
 \vdots \\
 B(N_h) \\
 U_b \\
 \vdots \\
 U_b
 \end{pmatrix}$$

Figure 4.2-3 : Allure du système linéaire permettant de déterminer le profil de vitesse dans une section de conduite (Cas général avec lit mobile)

Les cas particuliers des première et dernière lignes ( $i = 1$  ou  $i = M_z + 1$ ), correspondant aux conditions aux limites, sont traités plus loin.

## 2.2. Bilan matière

Il s'agit maintenant de calculer le profil de concentration dans la section située à l'abscisse  $x + \Delta x$ , connaissant les profils de concentration et de vitesse à l'abscisse  $x$ . L'EDP présentée dans le Chapitre 4.1 (Eq. 4.1-13) s'écrit de manière discrétisée sous la forme de l'

Eq. 4.2-6. Encore une fois, cette équation peut s'écrire sous la forme d'un système linéaire permettant de calculer le profil de concentration  $\Phi^{n+1}$  en fonction du profil de concentration au pas précédent  $\Phi^n$  (Eq. 4.2-7).



$$U^n(i) \left( \frac{\Phi^{n+1}(i) - \Phi^n(i)}{\Delta x} \right) = \left[ \frac{D(i+1)}{\Delta z^2} \right] \Phi(i+1) - \left[ \frac{D(i+1) + D(i)}{\Delta z^2} + \frac{w(i+1)}{\Delta z} \right] \Phi(i) + \left[ \frac{D(i)}{\Delta z^2} + \frac{w(i)}{\Delta z} \right] \Phi(i-1)$$

Eq. 4.2-6

$$\Phi^{n+1} = \Phi^n + C \Phi^n$$

Eq. 4.2-7

La matrice  $C$  est également une matrice carrée tridiagonale de dimension  $(M_z + 1) \times (M_z + 1)$ . Les expressions de ses coefficients non nuls sont données par les relations présentées dans l'Eq. 4.2-8. La vitesse débitante est introduite afin d'adimensionnaliser les expressions des coefficients. Les coefficients des première et dernière ligne, traduisant les conditions aux limites, sont explicités dans le paragraphe suivant.

Pour  $2 \leq i \leq M_z$

$$\begin{aligned} C(i, i-1) &= \frac{\varepsilon \bar{U}}{U^n(i)} \left( \frac{D(i)}{\bar{U} \Delta z} + \frac{w(i)}{\bar{U}} \right) \\ C(i, i) &= \frac{-\varepsilon \bar{U}}{U^n(i)} \left[ \frac{D(i) + D(i+1)}{\bar{U} \Delta z} + \frac{w(i+1)}{\bar{U}} \right] \\ C(i, i+1) &= \frac{\varepsilon \bar{U}}{U^n(i)} \left[ \frac{D(i+1)}{\bar{U} \Delta z} \right] \end{aligned} \quad \text{avec} \quad \varepsilon = \frac{\Delta x}{\Delta z}$$

Eq. 4.2-8

Nous faisons ici l'hypothèse que la vitesse axiale varie peu d'une maille à l'autre selon l'axe de la conduite :  $U^n(i) \approx U^{n+1}(i)$ . De cette façon, seule  $U^n(i)$  est prise en compte pour le calcul du profil de concentration. Les relations de l'Eq. 4.2-8 ne sont valables que lorsque  $U^n(i) \neq 0$ . Des conditions limites particulières sont ainsi à prendre en compte aux parois.

### 2.3. Conditions limites

On introduit ici une fonction de pondération  $\alpha$  qui permet de prendre en compte la hauteur de la cellule concernée. Dans le cas d'un maillage régulier,  $\alpha$  vaut 1 partout sauf aux interfaces.

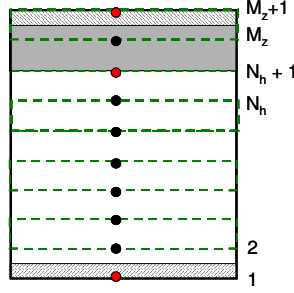
Cette fonction s'écrit alors selon l'Eq. 4.2-8 et vérifie  $\sum_{i=1}^{M_z+1} \alpha(i) = M_z$ . Par convention, le point  $N_h + 1$  est contenu dans le lit mobile, si ce dernier existe.

$$\begin{aligned} \alpha(i) &= 1 \\ \alpha(1) &= \alpha(M_z + 1) = \alpha(N_h + 1) = 1/2 \\ \alpha(N_h) &= 3/2 \end{aligned}$$

Eq. 4.2-9

On définit alors la moyenne pondérée sur une section verticale conduite d'une fonction  $f$  quelconque par :

$$\bar{f} = \frac{\sum \alpha(i)f(i)}{\sum \alpha(i)} \quad \text{Eq. 4.2-10}$$


 Figure 4.2-4 : Intérêt de l'introduction de la fonction de pondération  $\alpha$ 

En ce qui concerne les profils de vitesse et de concentration, les conditions limites explicitées dans le Chapitre 4.1 s'écrivent de manière différente, selon que l'on ait ou pas atteint la fraction volumique de compactage maximal  $\Phi_m$ . Celles-ci sont récapitulées dans le Tableau 4.2-1 en fonction des cas. Seuls les termes non nuls des premières et dernières lignes des matrices **A** et **C** sont exprimés.

	$\Phi(1) < \Phi_m$	$\Phi(1) = \Phi_m$	$\Phi(M_z+1) < \Phi_m$	$\Phi(M_z+1) = \Phi_m$
Profil de vitesse	$A(1,1)=1$ $B(1)=0$	$A(1,1)=1$ $B(1)=U_b$	$A(M_z+1, M_z+1)=1$ $B(M_z+1)=0$	$A(M_z+1, M_z+1)=1$ $B(M_z+1)=U_b$
Profil de concentration	$C(1,1) = \frac{-\varepsilon}{U^n(2)} \left( w(2) + \frac{D(2)}{\Delta z} \right)$ $C(1,2) = \frac{\varepsilon}{U^n(2)} \frac{D(2)}{\Delta z}$		$C(M_z+1, M_z+1) = \frac{-\varepsilon}{U^n(M_z)} \frac{D(M_z)}{\Delta z}$ $C(M_z+1, M_z) = \frac{\varepsilon}{U^n(M_z)} \left( \frac{D(M_z)}{\Delta z} + w(M_z+1) \right)$	

Tableau 4.2-1 : Conditions limites utilisées selon les cas

#### 2.4. Repérage de l'interface lit mobile/phase hétérogène

Enfin, une dernière difficulté est de déterminer la position de l'interface entre la phase hétérogène et le lit mobile si celui-ci existe, et d'assurer la conservation de la matière. Pour être solution du problème, un profil de concentration  $\Phi^n$  doit vérifier les trois conditions suivantes :

**C1 :**  $\forall i, \forall n \quad 0 \leq \Phi^n(i) \leq \Phi_m$

**C2 :**  $\Phi^n$  est solution du système linéaire (Eq. 4.2-7).

**C3 :**  $\Phi^n$  assure la conservation de la matière :  $\sum_{i=1}^{M_z+1} \alpha(i) \Phi^n(i) = M_z \bar{\Phi}$

Les différentes étapes de la méthode adoptée pour satisfaire à ces conditions sont les suivantes :

- 1- Résolution du système linéaire (Eq. 4.2-7) sans contrainte supplémentaire, pour obtenir  $\Phi^n(i)$  ;
- 2- Imposition de  $\Phi^n(i) = 0$  si le calcul donne  $\Phi^n(i) < 0$  ;
- 3- Repérage d'une éventuelle interface par  $(\Phi(N_h + 1) - \Phi_m)(\Phi(N_h) - \Phi_m) < 0$  ;
- 4- Imposition de la valeur de la fraction volumique en particules dans le lit mobile :  
 $\forall i \geq N_h + 1 \quad \Phi^{*n}(i) = \Phi_m$  ;
- 5- Calcul de l'épaisseur du lit mobile :  $\delta = (M_z - N_h) \Delta z$  ;
- 6- Calcul de la fraction volumique moyenne de la phase hétérogène :

$$\Phi_h^n = \frac{M_z \bar{\Phi} - \sum_{i=N_h+1}^{M_z+1} \alpha(i) \Phi(i)}{N_h}$$

- 7- Calcul du profil de concentration de la phase hétérogène :

$$\Phi^{*n}(i) = \Phi^n(i) \frac{\Phi_h^n}{\frac{1}{N_h} \sum_{1 \leq i \leq N_h} \alpha(i) \Phi^n(i)}$$

Calculé de cette manière,  $\Phi^{*n}$  est le profil de concentration qui vérifie C1, C2 et C3.

### 3. Algorithme de résolution

La programmation est faite sous MATLAB en utilisant les méthodes d'inversion de matrices prédéfinies.

Le principe est de calculer, en chaque pas selon  $x$ , le profil de vitesse connaissant le profil de concentration.

Le profil de concentration est ensuite calculé en  $x + \Delta x$  et le profil de vitesse à nouveau déduit du profil de concentration.

La structure du programme principal est schématisée sur la Figure 4.2-5.

## PROGRAMME PRINCIPAL

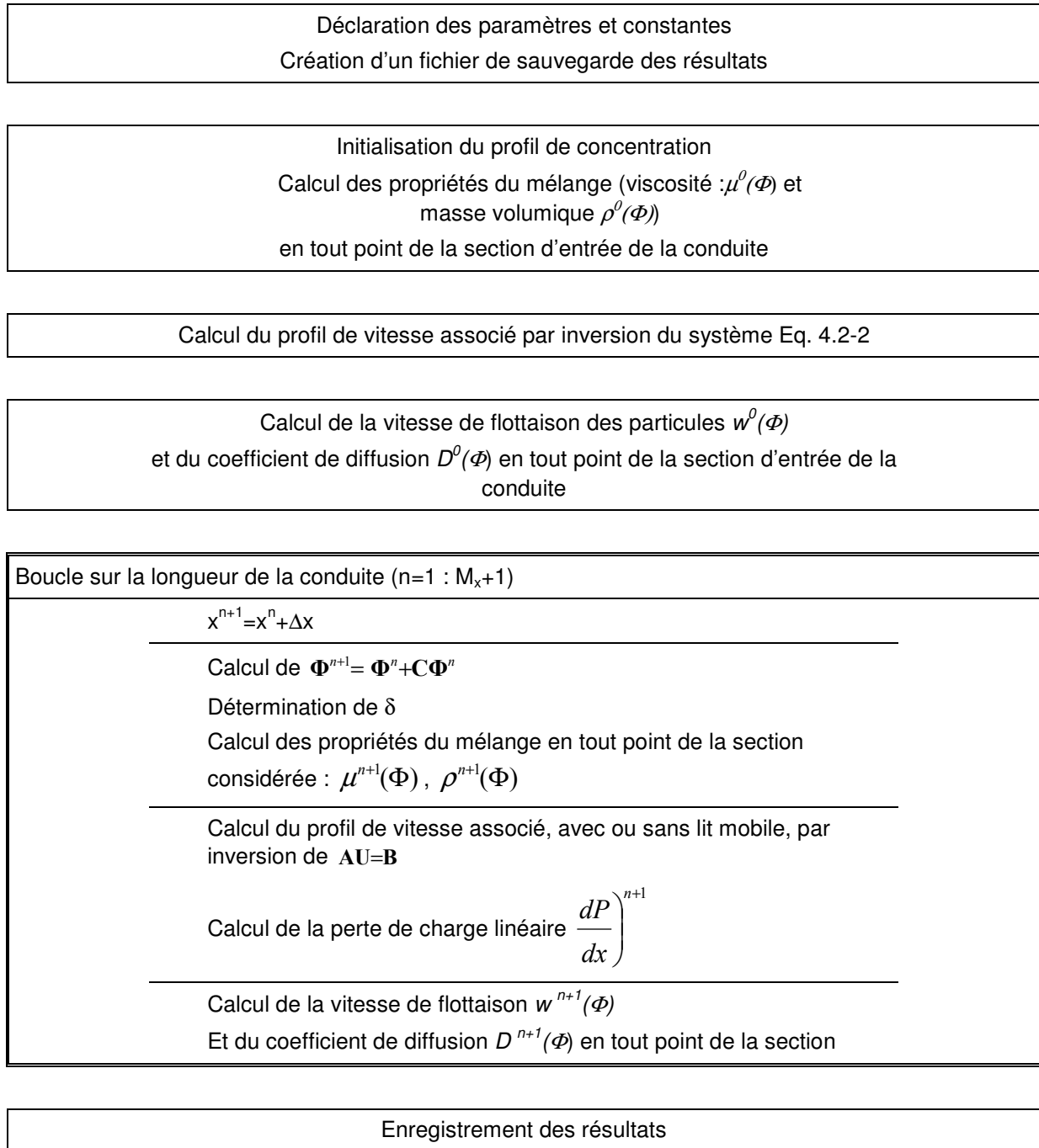


Figure 4.2-5 : Structure du programme principal



## Résultats des simulations numériques

Les deux premiers chapitres de cette Partie 4 ont permis de mettre en place une méthode de résolution numérique pour la détermination de profils de vitesse et de concentration dans le cas de l'écoulement d'une suspension en conduite.

Nous présentons ici les résultats des simulations numériques.

### 1. Validation du modèle

Reghem (2002) a réalisé des mesures de profils de vitesse sur des suspensions de billes de polypropylène ( $D_p = 3,6 \text{ mm}$ ,  $\rho_s = 889 \text{ kg.m}^{-3}$ ) dans de l'eau à l'intérieur de conduites cylindriques de 5 cm de diamètre. Il a ainsi observé trois régimes d'écoulement différents : le régime hétérogène et les régimes à lits mobile ou fixe. La comparaison des résultats expérimentaux de Reghem (2002) avec les résultats de nos simulations numériques, pour ces différents régimes, nous permet alors de valider le modèle (Figure 4.3-1, Figure 4.3-2 et Figure 4.3-3). Dans tous les cas, la ligne pleine représente le profil de vitesse et les tirets le profil de concentration en particules.

#### 1.1. Régime hétérogène

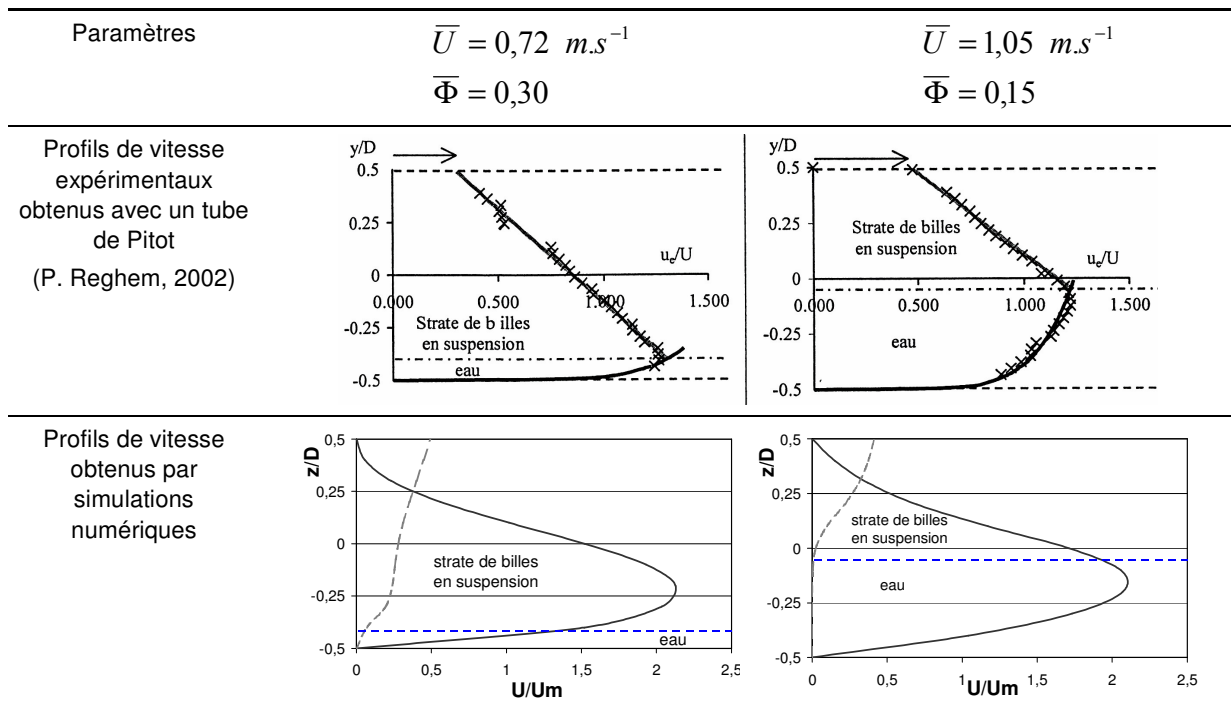


Figure 4.3-1 : Comparaison des résultats dans le cas d'un régime hétérogène

### 1.2. Régime à lit mobile

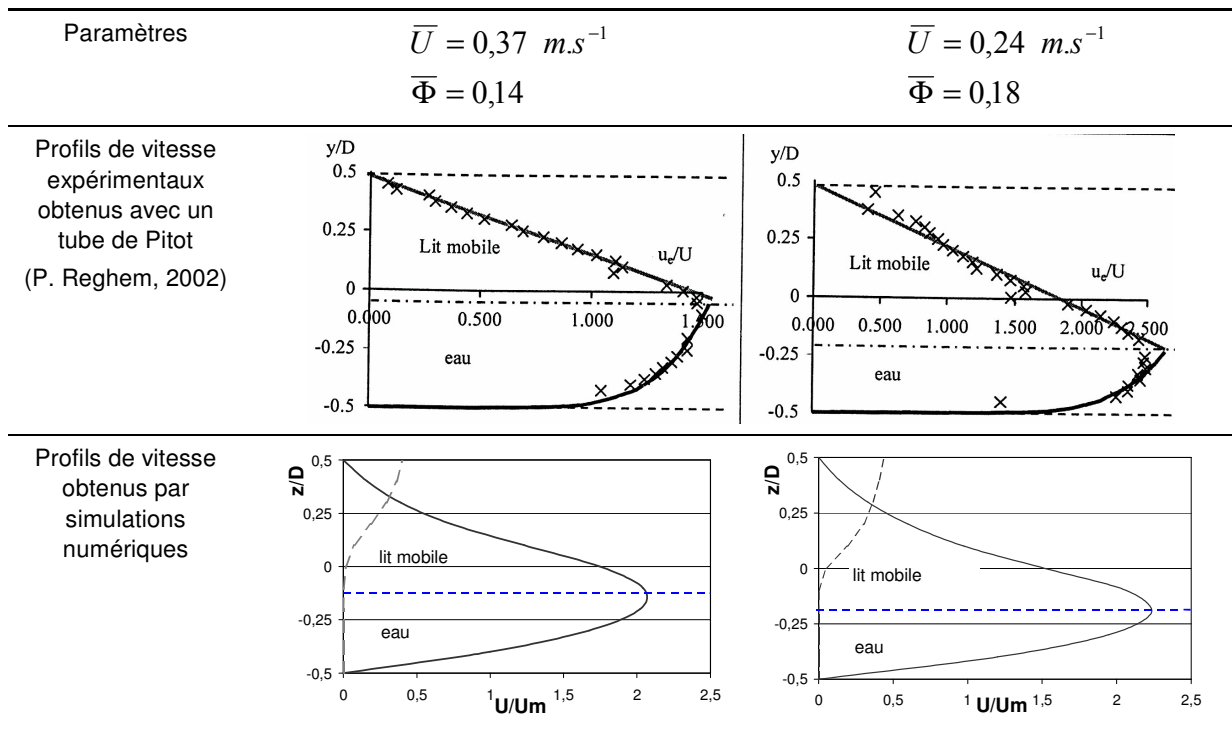


Figure 4.3-2 : Comparaison des résultats dans le cas d'un régime à lit mobile

### 1.3. Régime à lit fixe

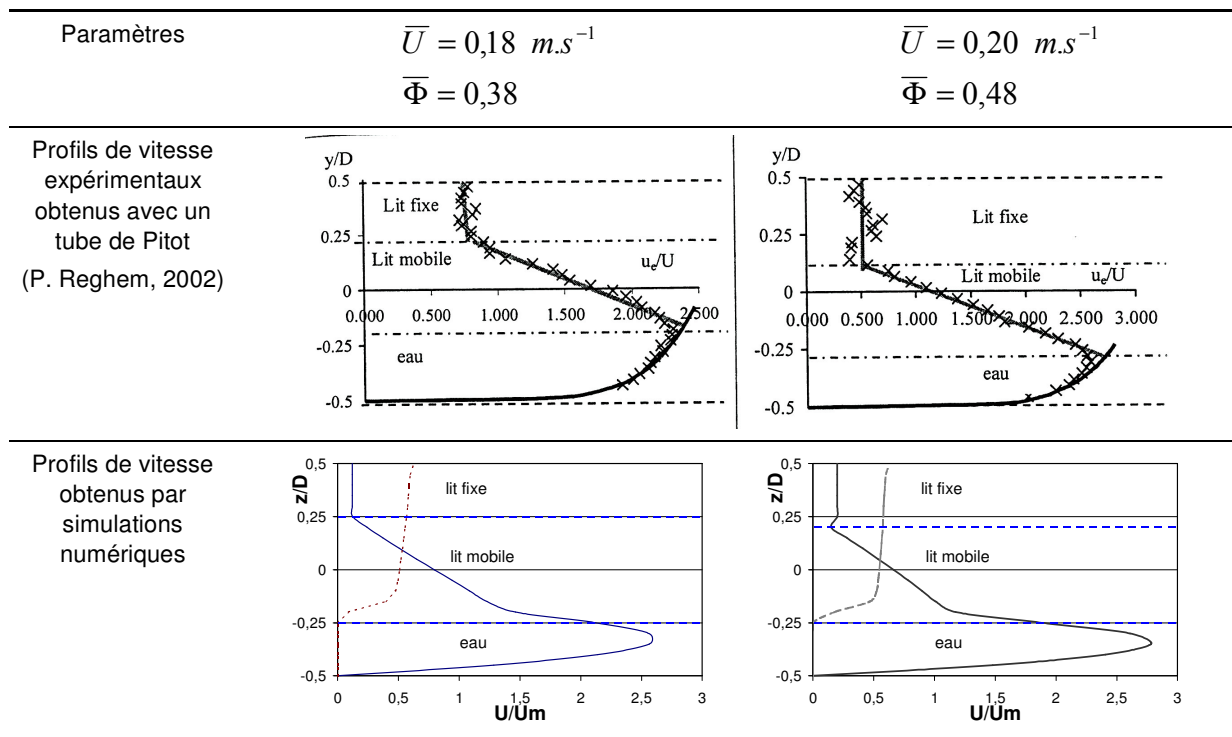


Figure 4.3-3 : Comparaison des résultats dans le cas d'un régime à lit fixe

#### 1.4. Bilan

Enfin, la Figure 4.3-4 présente, sur une même figure les profils, de concentration et de vitesse obtenus avec une fraction volumique de billes de 20%, et trois vitesses moyennes différentes.

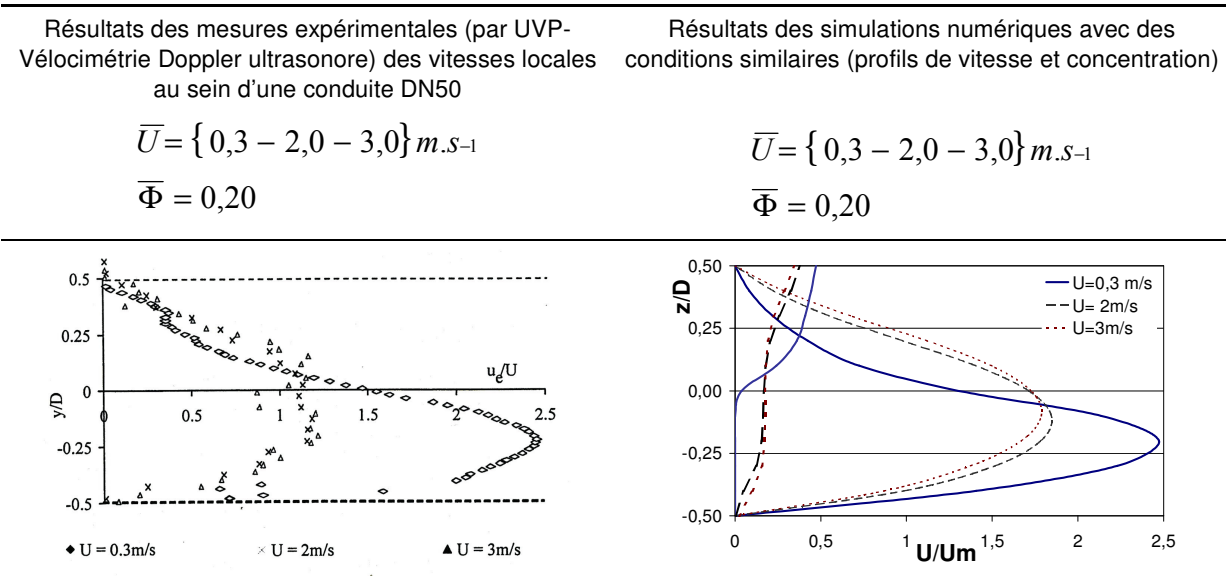


Figure 4.3-4 : Comparaison des résultats pour une fraction volumique de 20% et différentes vitesses moyennes

L'étude de ces différentes comparaisons amène un certain nombre de remarques :

- Les dénominations « lit mobile » et « lit fixe » employées par P. Reghem n'ont pas la même signification que celles que nous avons utilisées jusqu'à présent. Pour lui, un « lit fixe » désigne un lit compact de particules fixes au sein duquel l'eau circule comme dans un milieu poreux. En revanche, un « lit mobile » n'est pas compact, la vitesse de l'eau variant linéairement avec la hauteur.

Aussi, ce que nous avons appelé « lit mobile » jusqu'ici est donc un « lit fixe » pour Reghem, tandis que notre « régime hétérogène » correspond à son « lit mobile ».

- Pour de faibles vitesses d'entraînement ( $\bar{U} < 1 m.s^{-1}$ ), les profils de vitesse sont correctement calculés par le modèle numérique. Par contre, pour des vitesses plus importantes, le maximum de vitesse obtenu par les simulations est supérieur à celui mesuré. Cet écart s'interprète par le fait que les calculs sont faits en régime laminaire uniquement. Expérimentalement, lorsqu'on obtient un régime turbulent, le profil de vitesse « s'aplatit » et le maximum de vitesse observé devient inférieur à celui du régime laminaire, donné par les simulations numériques ( Figure 4.3-1 et Figure 4.3-4). De plus, le coefficient de diffusion calculé par le modèle est sous-estimé par rapport au coefficient de diffusivité turbulente. Le profil réel de concentration en particules est alors plus homogène que celui fournit par les simulations numériques.
- Les mesures réalisées avec le tube de Pitot fournissent la vitesse de l'eau, la vitesse des billes pouvant être différente. Ceci est particulièrement flagrant dans le cas du lit fixe,



pour lequel la vitesse mesurée dans le lit est non nulle. Dans notre modèle, nous supposons qu'il n'y a pas de glissement entre les particules solides et le fluide porteur selon la direction  $Ox$ . La vitesse calculée est alors la vitesse barycentrique du mélange, telle que définie dans le Chapitre 4.1. Ceci explique en partie les différences observées entre les résultats numériques et les mesures expérimentales. Ces écarts sont d'autant plus importants que les particules forment un lit compact et qu'elles tendent à s'immobiliser (Figure 4.3-3).

## 2. Suivi de la stratification au cours de l'écoulement

Nous proposons à présent de suivre le comportement d'une suspension au cours de son écoulement en conduite horizontale. Nous présentons, dans un premier temps, les allures des profils de vitesse et de concentration calculés en différentes sections de la conduite, puis l'évolution des différents champs en fonction de la distance parcourue.

### 2.1. Evolution des profils de vitesse et de concentration au cours de la stratification

La Figure 4.3-5 présente différents profils de vitesse (en traits pleins) et de concentration (en tirets) obtenus par le calcul, en fonction de l'abscisse considérée et de la nature de la suspension. Dans tous les cas, la vitesse moyenne ( $\bar{U} = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$ ) et la fraction volumique ( $\bar{\Phi} = 0,25$ ) sont les mêmes. Les conditions d'entrée ne sont pas représentées. Il s'agit dans tous les cas d'un profil de concentration uniforme et d'un profil de vitesse parabolique.

Les effets de stratification les plus importants sont observés dans le cas des suspensions de billes de polypropylène en raison de leur grand diamètre (3,6 mm). Dans ce cas là, on observe :

- un régime hétérogène : ( $0 < x < 1,2 \text{ m}$ )

La concentration en particules devient très faible sur la partie inférieure de la conduite et augmente progressivement avec l'ordonnée considérée. Le profil de vitesse perd sa symétrie par rapport à l'axe de la conduite, son maximum se déplaçant vers la zone de faible concentration en particules solides. Cette valeur maximale de la vitesse augmente puisque la suspension est fortement ralentie dans une partie de la conduite.

- un régime à lit mobile : ( $x > 1,2 \text{ m}$ )

La fraction volumique a atteint la fraction volumique de compactage maximal sur le haut de la conduite. Le lit compact peut être immobile s'il est de petite épaisseur, ou mobile s'il est plus épais. La vitesse du mélange est uniforme au sein de ce lit compact de particules.

Le régime est établi lorsque la suspension a parcouru  $4 \text{ m}$ .

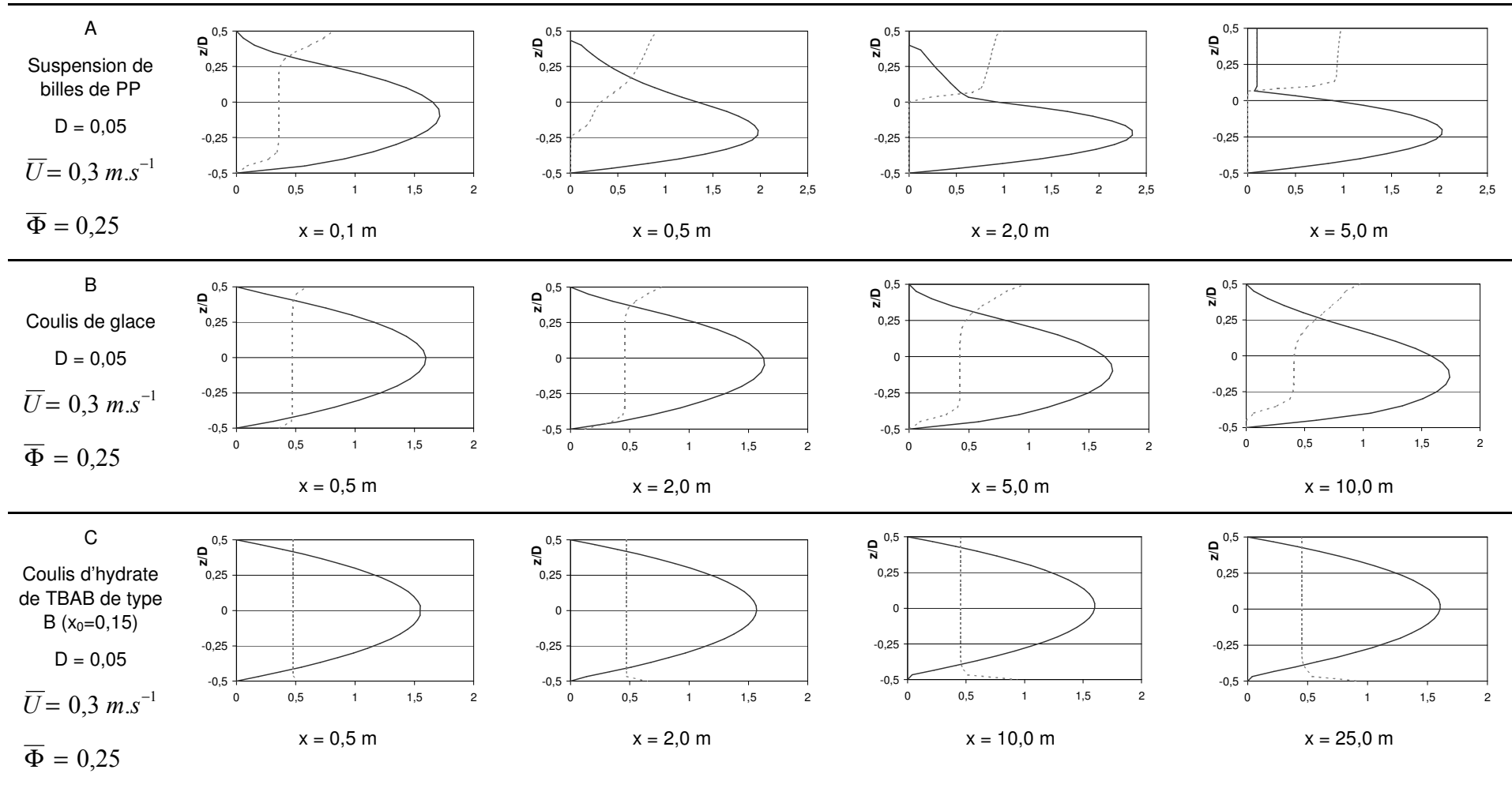


Figure 4.3-5 : Evolution des profils de vitesse et de concentration calculés en fonction de la distance parcourue dans la conduite et pour différentes suspensions. (Profils adimensionnés :  $U/\bar{U}$  et  $\Phi/\Phi_m$ )

Dans le cas des coulis de glace, on observe également un phénomène de stratification. Toutefois, celui-ci est moins intense que dans le cas des billes de polypropylène car les particules solides sont de plus petit diamètre. Ainsi, il faut que le coulis ait parcouru au minimum 10 m pour que la fraction volumique atteigne  $\Phi_m$ .

Dans le cas des hydrates de TBAB, les particules auraient plutôt tendance à sédimenter sur le bas de la conduite car la masse volumique des cristaux d'hydrates est supérieure à celle des solutions liquides de TBAB. Néanmoins, on constate que les effets de stratification sont peu importants, et ne modifient pas l'allure du profil de vitesse.

## 2.2. Effet du régime d'écoulement sur les différents champs

On se place dans le cas A de la Figure 4.3-5 (suspension de billes de polypropylène). La Figure 4.3-6 présente, en fonction de la distance parcourue, l'évolution de la perte de charge linéaire, de la viscosité apparente, de l'épaisseur du lit mobile et de la vitesse moyenne de chacune des « couches » de l'écoulement.

Lors de nos simulations, la perte de charge linéaire locale ( $\Delta P_c$ ) (dans une section de conduite) est obtenue à partir du profil de vitesse. Les équations Eq. 4.3-1 et Eq. 4.3-2 fournissent les expressions de la perte de charge linéaire dans les cas respectifs d'un écoulement homogène ou hétérogène, et dans le cas d'un écoulement à lit mobile (voir Chapitre 4.1).

$$\left( \frac{\Delta P_c}{\Delta x} \right)^n = \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu_0 \frac{\partial}{\partial z} U \right)^n \quad \text{Eq. 4.3-1}$$

$$\left( \frac{\Delta P_c}{\Delta x} \right)^n = \frac{A_b \Delta P_b + A_h \Delta P_h}{A} \quad \text{Eq. 4.3-2}$$

où  $A$ ,  $A_b$  et  $A_h$  sont les sections de la conduite, du lit mobile et de la partie non compacte.  $\Delta P_b$  et  $\Delta P_h$  sont calculées à partir des expressions proposées par Doron et Barnea (1987).

Sur la Figure 4.3-6 **a** est reportée la perte de charge linéaire  $\left( \frac{\Delta P_c}{\Delta x} \right)$  calculée en chaque section de la conduite. Avant la flèche, qui indique l'apparition du lit mobile de particules, la perte de charge augmente progressivement avec la réorganisation des particules dans la section de la conduite. L'apparition du lit mobile produit alors une brusque augmentation de cette perte de charge. Ensuite, les différents paliers correspondent à chaque augmentation de l'épaisseur du lit mobile (cf. Figure 4.3-6 **c**).

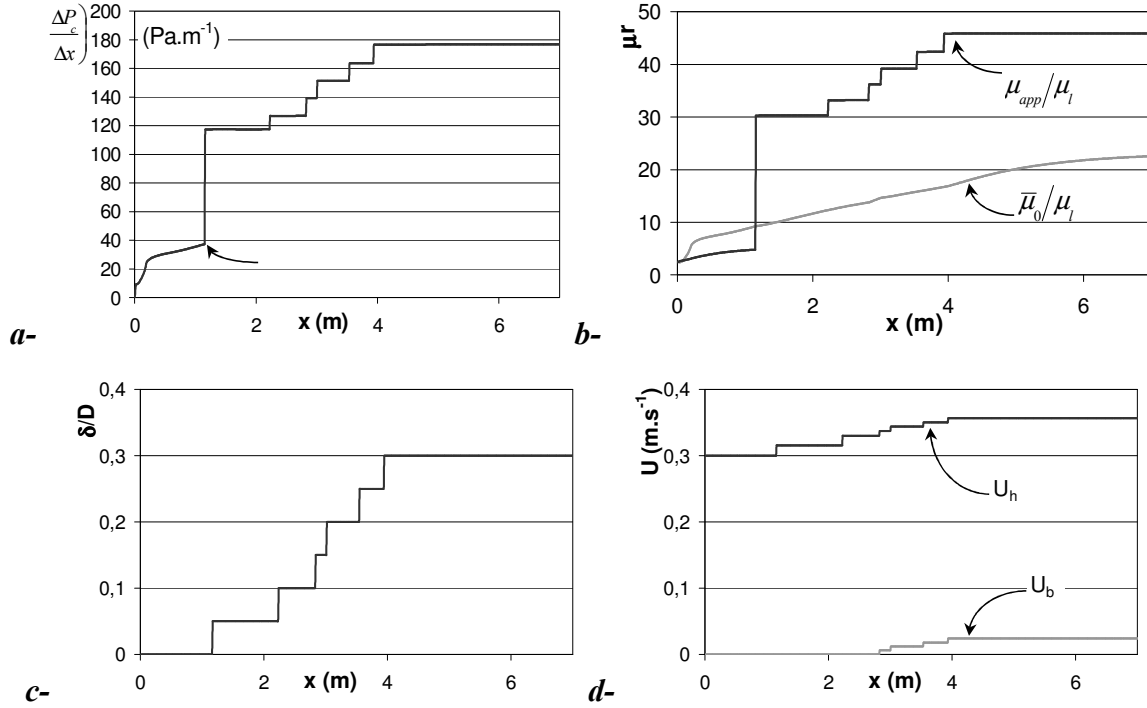


Figure 4.3-6 : Evolution, en fonction de la distance parcourue : **a-** de la perte de charge linéaire, **b-** de la viscosité relative, **c-** de l'épaisseur du lit mobile, **d-** des vitesses moyennes de chaque couche

La Figure 4.3-6 **b** superpose la viscosité relative apparente ( $\mu_{app}/\mu_l$ ), calculée à partir de la perte de charge, et la viscosité relative moyenne calculée à partir de la viscosité de la suspension en chaque point du mélange ( $\bar{\mu}_0/\mu_l$ ).

En effet, dans le cas d'un fluide newtonien en écoulement homogène, le profil de vitesse est symétrique et parabolique. On peut alors utiliser la relation de Hagen-Poiseuille. (Eq. 4.3-3)

$$\frac{\pi D^2}{4} \frac{\Delta P}{\Delta x} = \int_S \tau_w ds = \int_S \mu \dot{\gamma}_w ds = \mu \frac{8\bar{U}}{D} \pi D \quad \text{soit} \quad \left( \frac{\Delta P}{\Delta x} \right)_{\text{hom}} = \frac{32\mu\bar{U}}{D^2} \quad \text{Eq. 4.3-3}$$

Ainsi, en supposant que la suspension se comporte comme un fluide newtonien, la viscosité apparente de la suspension est le rapport des contrainte et vitesse de cisaillement à la paroi. Elle se calcule alors à l'aide de l'Eq. 4.3-4.

$$\mu_{app} = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} = \frac{D^2 \Delta P}{32 L \bar{U}} \quad \text{Eq. 4.3-4}$$

Cette expression est généralisée à tous les régimes d'écoulement. Puisque cette viscosité apparente est calculée à partir de la perte de charge, les remarques précédentes sont encore valables. Avec l'apparition du lit mobile de particules, la viscosité apparente peut devenir jusqu'à 2 ou 3 fois supérieure à la viscosité moyenne du fluide au sein de la conduite.

La Figure 4.3-6 **d**, enfin, présente l'évolution des vitesses moyennes de la phase hétérogène ( $U_h$ ) et du lit compact ( $U_b$ ). Tant que le régime est hétérogène, la vitesse moyenne de la phase

hétérogène est égale à  $\bar{U}$ . Dès que le lit de particules apparaît, celui-ci obstrue une partie de la conduite. En conséquence, la vitesse moyenne de la phase hétérogène augmente, de manière à assurer la conservation du débit. Alors que le lit compact se forme au bout de  $1,2\text{ m}$  environ, il ne se met en mouvement que  $2\text{ m}$  plus loin, lorsque son épaisseur est suffisante. Sa vitesse moyenne augmente ensuite en même temps que son épaisseur. La vitesse moyenne de la phase hétérogène continue également d'augmenter jusqu'à ce que le régime établi soit atteint ( $x \sim 4\text{ m}$ ).

### 2.3. Cas particulier des coulis d'hydrates de TBAB

En ce qui concerne les hydrates de TBAB, les particules solides sont de très petite taille ( $10\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ ). Les interactions entre particules sont alors importantes. On définit ainsi la perte de charge totale, composée des effets visqueux et des effets d'interaction entre particules.

Les interactions considérées, de type van der Waals, sont d'autant plus importantes que la fraction volumique en particules solides est importante, c'est-à-dire que les distances inter-particules sont faibles. La stratification a alors un impact sur l'énergie dissipée par les interactions entre particules et, par conséquent, sur la perte de charge observée. C'est ce qui est représenté sur la Figure 4.3-7, sur laquelle figurent les pertes de charges linéaires liées à la viscosité uniquement, et les pertes de charge totales prenant en compte les interactions entre particules.

$$\frac{\Delta P_t}{\Delta x} = \frac{\Delta P_c}{\Delta x} + \frac{\Delta P_0}{\Delta x} = \frac{\Delta P_c}{\Delta x} + \frac{16}{3} \frac{\tau_0}{D} \quad \text{Eq. 4.3-5}$$

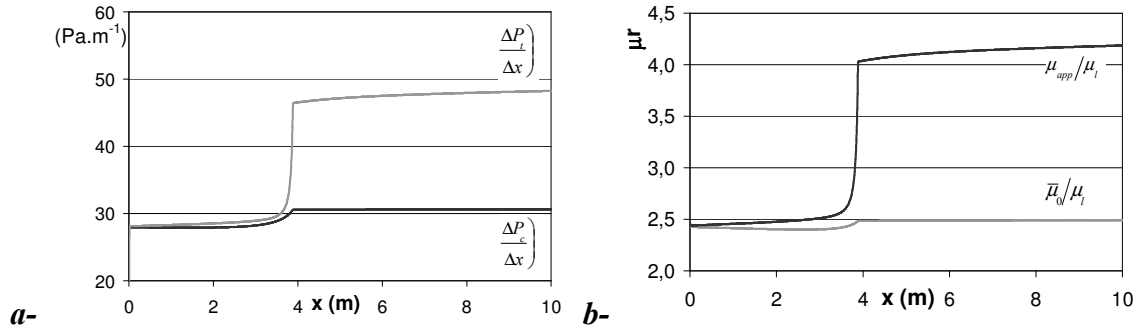


Figure 4.3-7 : Evolution, en fonction de la distance parcourue : **a-** de la perte de charge totale linéaire, **b-** de la viscosité relative dans le cas d'un coulis d'hydrates de TBAB

La présence d'une zone concentrée en particules, même dans une région très limitée de la conduite peut être à l'origine d'une très forte augmentation de la perte de charge totale.

### 3. Cartes d'écoulement

Afin de quantifier le niveau d'hétérogénéité d'une suspension, nous introduisons le paramètre :  $Strat = \frac{\max(\Phi) - \min(\Phi)}{\Phi_m}$ .

Ce paramètre vaut 0 lorsque la suspension est homogène ( $\Phi = \bar{\Phi}$  partout), et peut augmenter jusqu'à la valeur de 1, pour des suspensions comprenant une zone sans particules solides et une zone compacte.

Nous utilisons ce paramètre pour visualiser les régimes d'écoulement obtenus, en fonction de la fraction volumique moyenne en particules et de la vitesse moyenne de l'écoulement, pour les différentes suspensions étudiées. Dans tous les cas, nous nous plaçons en un point d'observation distant de 5 m de l'entrée de la conduite. Les gammes de fractions volumiques en particules et de vitesses moyennes explorées sont respectivement :  $0,05 \leq \Phi \leq 0,40$  et  $0,05 \leq \bar{U} \leq 1,4$ .

### 3.1. Cas des billes de polypropylène

La Figure 4.3-8 représente un tracé du coefficient de stratification défini ci-dessus pour les suspensions de billes de polypropylène étudiées par Reghem (2002).

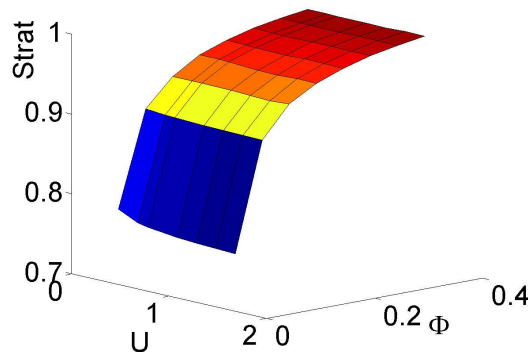


Figure 4.3-8 : Visualisation des régimes d'écoulement en fonction des conditions d'écoulement- Cas des billes de PP-  $D = 0,05$  m

On remarque que, pour toute la gamme de vitesses et fractions volumiques considérée, les billes de polypropylène ont tendance à se stratifier très rapidement. Les hétérogénéités dans une section de conduite sont d'autant plus importantes que la fraction volumique en particules solides est élevée et que la vitesse d'entraînement est faible.

### 3.2. Cas des coulis de glace

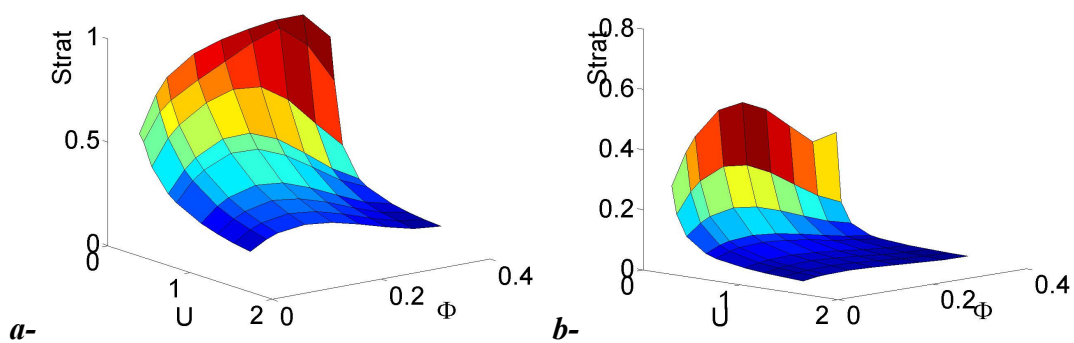


Figure 4.3-9 : Visualisation des régimes d'écoulement en fonction des conditions d'écoulement- Cas des coulis de glace de HYCOOL a-  $D_p = 900\mu\text{m}$  b-  $D_p = 300\mu\text{m}$

La Figure 4.3-9 représente les niveaux d'hétérogénéité obtenus avec un coulis de glace Hycool-25, pour des particules solides de diamètres respectifs  $D_p = 900\mu\text{m}$  et  $D_p = 300\mu\text{m}$ .

On constate que les plus grosses particules conduisent plus facilement à des régimes stratifiés. Dans les deux cas, la stratification la plus importante est obtenue pour de très faibles vitesses moyennes du coulis.

D'autre part, pour une vitesse moyenne donnée, la fraction volumique en particules qui conduit à la plus grande stratification n'est pas forcément la plus élevée. Ceci illustre le fait qu'une particule est freinée dans son mouvement par la présence d'autres particules environnantes.

### 3.3. Cas des coulis d'hydrate de TBAB

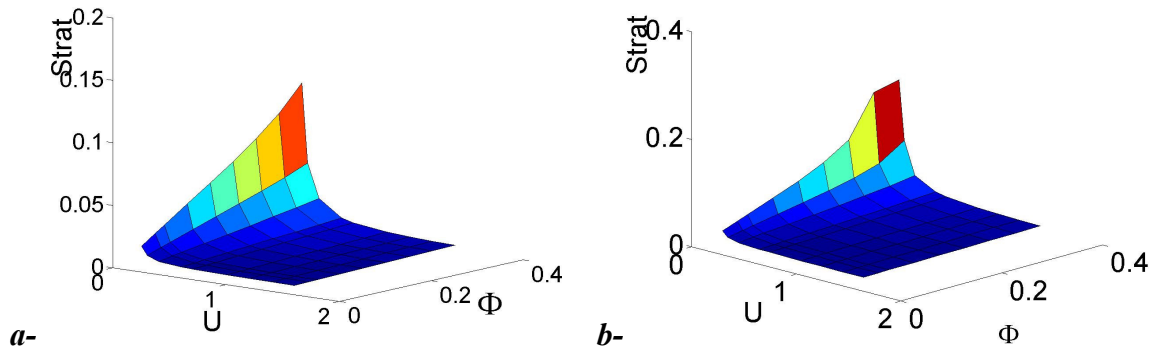


Figure 4.3-10 : Visualisation des régimes d'écoulement des coulis d'hydrates de TBAB en fonction des conditions d'écoulement ( $D = 0,016$  m). **a-** Hydrates de type A ( $x_0 = 0,35$ - $D_p = 50$  μm) **b-** Hydrates de type B ( $x_0 = 0,15$ - $D_p = 25$  μm)

La Figure 4.3-10 représente les coefficients de stratification obtenus avec des coulis d'hydrates de TBAB de type A ou type B.

Parmi les trois suspensions considérées, ces dernières sont les plus stables lors d'un écoulement en conduite horizontale. En effet, la concentration en cristaux d'hydrates ne présente qu'un faible gradient vertical, même pour des vitesses moyennes de transport très faibles et des fractions volumiques en particules très importantes.

## 4. Comparaison avec les résultats expérimentaux

La Figure 4.3-11 représente l'évolution de la perte de charge calculée en fonction de la vitesse moyenne d'un coulis d'hydrates de TBAB de type A de fraction volumique en hydrates de 30%. Sur cette figure, trois types d'écoulement sont mis en évidence :

- Pour des vitesses moyennes supérieures à  $0,4 \text{ m.s}^{-1}$ , l'écoulement est homogène, les pertes de charges varient de manière linéaire avec la vitesse.
- L'apparition d'un écoulement hétérogène à plus basses vitesses, provoque une rupture de pente jusqu'à ce que les pertes de charge atteignent un minimum ( $0,2 < \bar{U} \leq 0,4 \text{ m.s}^{-1}$ ).
- Ce minimum de pertes de charge correspondant à l'apparition d'un lit de particules. Les pertes de charges augmentent ensuite brusquement avec la diminution de la vitesse moyenne et le développement du lit de particules.

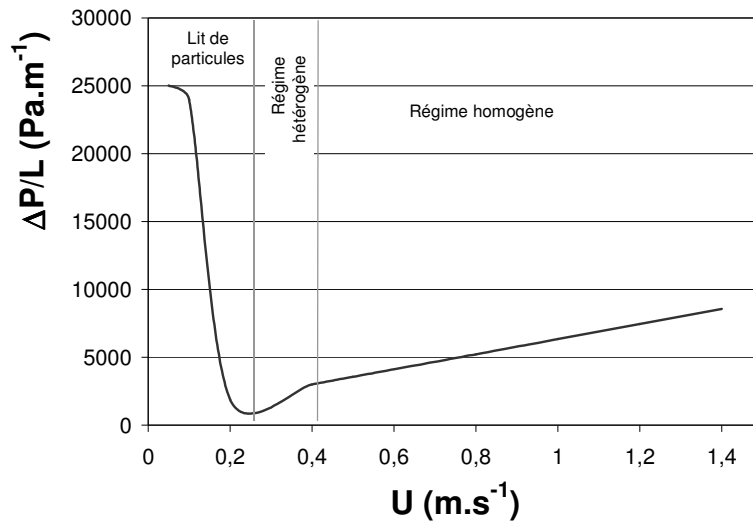
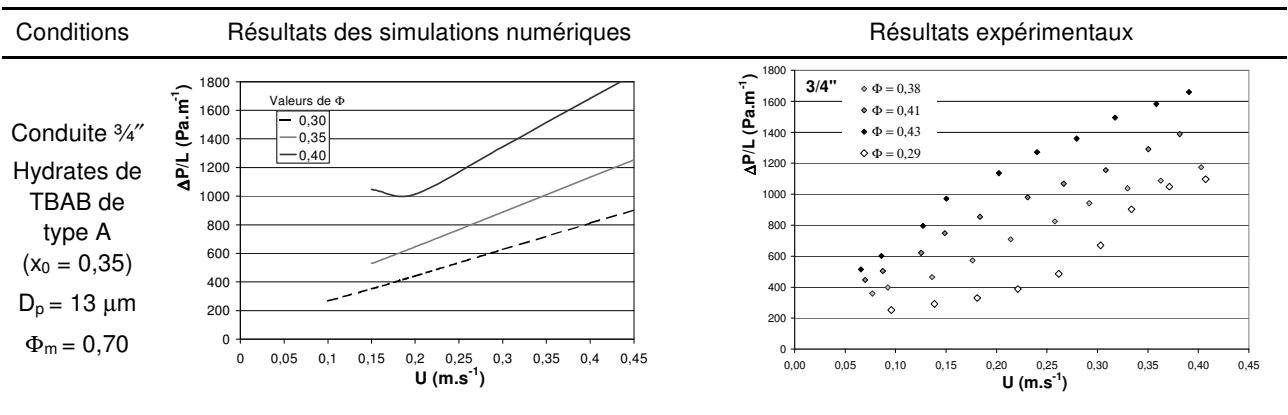


Figure 4.3-11 : Influence du régime d'écoulement sur la perte de charge ( $x_0 = 0,35$ - $D_p = 8 \mu m$ )

De telles observations ont été faites expérimentalement par Turian et Yuan (1977) dont les résultats sont rapportés dans le Chapitre 1.5.

En ce qui concerne nos expérimentations, nous n'avons pas observé la formation de lit de particules, mais uniquement des effets de stratification produisant une rupture de pente à faibles vitesses d'entraînement de la suspension.

La Figure 4.3- 12 permet de comparer les pertes de charges calculées par le modèle aux pertes de charge mesurées expérimentalement pour différentes suspensions. Pour plus de clarté, l'ensemble des paramètres d'entrée du programme utilisés, différents pour chaque suspension étudiée, sont rassemblés dans l'annexe 7.





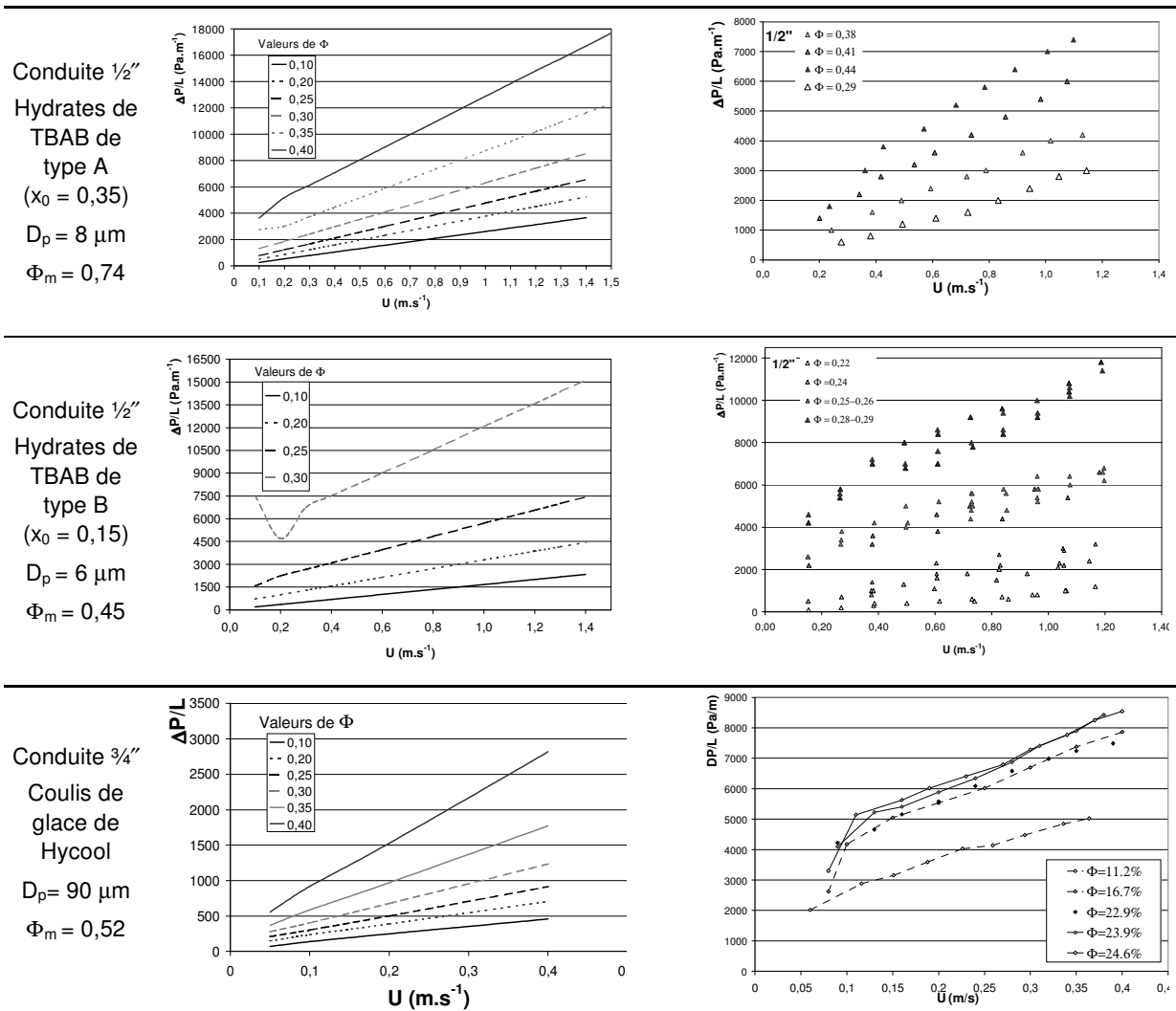


Figure 4.3- 12 : Comparaison des pertes de charge mesurées et calculées en fonction de la vitesse moyenne du coulis ( $D=0,016 \text{ m}$ )

Il est à souligner que, dans le cas des coulils d'hydrates de TBAB, nous avons utilisé une loi de viscosité de type Graham et Steele généralisée, en introduisant les fractions volumiques de compactage maximal déterminées au cours de la Partie 3.

Dans le cas des coulils d'hydrates de TBAB, les ordres de grandeur des pertes de charges estimées par le modèle sont, de manière générale, en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Néanmoins, dans le cas des coulils de glace obtenus avec Hycool, les pertes de charge sont largement sous-estimées par le modèle. Il semble donc que, dans ce cas, il existe un phénomène à l'origine de dissipation d'énergie supplémentaire et qui n'est pas pris en compte par le modèle présenté ici.

## 5. Conclusion

L'objectif de cette modélisation était de prendre en compte les éventuels effets de stratification sur le comportement rhéologique d'une suspension.

Il semble que le modèle créé prédise de manière correcte les profils de concentration et de vitesse susceptibles d'être obtenus au sein d'une suspension en écoulement laminaire. Ces profils dépendent de la fraction volumique en particules, de la taille des particules en suspension, de la vitesse moyenne de la suspension et enfin, de la différence entre les masses volumiques des phases solide et liquide.

Ainsi, cette modélisation permet de connaître, *a priori*, les conditions de concentration et de vitesse moyenne assurant le transport de la suspension en régime homogène.

D'autre part, l'influence du régime d'écoulement sur les pertes de charge a été mise en évidence. L'existence de phénomènes de stratification semblent effectivement pouvoir justifier l'évolution non linéaire des pertes de charge en fonction de la vitesse moyenne lorsque cette dernière est faible.

Si l'ordre de grandeur des pertes de charge calculées par le modèle est bon dans le cas des coulis d'hydrates de TBAB, des écarts plus importants sont observés pour les suspensions de glace. Ceci est certainement lié à l'existence d'un phénomène physique non pris en compte par cette modélisation. Nous pouvons, par exemple, imaginer que des phénomènes d'agrégation des cristaux de glace peuvent avoir lieu.



## Retour au procédé industriel

D'un point de vue très appliqué, notre objectif était d'étudier la faisabilité d'un nouveau procédé de climatisation, basé sur le transport d'une suspension d'hydrates de température de fusion positive.

Les résultats obtenus, ainsi que leurs conséquences pratiques sur la réalisation d'une installation de climatisation fonctionnant avec des coulis d'hydrates de TBAB, sont les suivants :

- *Les solutions de TBAB cristallisent à pression atmosphérique.*

Ceci est un avantage pour des raisons économiques et de sécurité. En effet, les hydrates ayant des pressions de formation élevées ont été écartés de notre choix, afin de limiter les risques liés à l'installation d'appareils sous haute pression. De plus, il n'est alors pas nécessaire de concevoir des générateurs de coulis capables de résister à des pressions importantes, qui seraient plus coûteux.

- *La température de cristallisation des hydrates de TBAB est comprise entre 0°C et 12°C, selon la concentration initiale de la solution.*

Ce domaine de températures de cristallisation permet de rester au plus proche des conditions actuelles de fonctionnement des climatiseurs. Aussi, l'éventuel remplacement des installations existantes est facilité. Par ailleurs, une telle température de coulis assure un certain confort pour l'utilisateur de l'appareil.

- *Il est possible d'obtenir des coulis homogènes dans les échangeurs à surface brossée.*

L'utilisation d'un échangeur à surface brossée nous a permis de former des coulis d'hydrates homogènes. En conséquence, les générateurs de coulis de glace, déjà disponibles sur le marché pourront être utilisés, ce qui constitue un nouveau point positif.

- *Au fur et à mesure que la suspension se concentre en cristaux, la phase liquide est de moins en moins visqueuse.*

Au cours de la cristallisation, la formation d'hydrates consomme le TBAB contenu dans la phase liquide. Ainsi, celle-ci est de moins en moins concentrée et, par conséquent, de moins en moins visqueuse. Ceci est intéressant pour la transportabilité de la suspension.

- *Les masses volumiques des phases liquide et solide étant très proches, les effets de stratification sont négligeables.*

Ce résultat est lourd de conséquences puisqu'il s'agit de la principale différence entre les coulis de glace et d'hydrates. En effet, dans le cas de la glace, l'existence d'importants phénomènes de stratification a influencé la conception des installations. Les cuves de stockage, comme les points de prélèvement du coulis de la boucle principale vers la boucle secondaire, tiennent ainsi compte de l'accumulation de la

glace vers le haut. Dans le cas des coulis d'hydrates de TBAB, l'élaboration des circuits de distribution du froid devrait donc être moins contraignant.

D'autre part, cette propriété est intéressante pour la transportabilité du coulis : celui-ci s'écoule vraisemblablement de manière homogène dans les conduites, ce qui permet de minimiser les pertes de charge.

Enfin, au niveau des échangeurs de chaleur, on peut imaginer que les transferts thermiques seront eux-mêmes plus homogènes si les cristaux sont répartis dans l'ensemble du serpentin.

- *Les coulis de TBAB sont transportables jusqu'à des fractions volumiques en particules de l'ordre de 40%.*

La concentration en cristaux et le débit volumique du coulis sont deux paramètres à ajuster en fonction de la puissance frigorifique nécessaire et des caractéristiques de la pompe. Le fait de pouvoir transporter des coulis fortement concentrés permet ainsi d'avoir un large domaine de travail et de s'assurer que l'on conduit des cristaux d'hydrates jusqu'au dernier poste utilisateur.

- *La chaleur latente de dissociation des hydrates de TBAB vaut environ 2/3 de celle de glace.*

L'enthalpie de dissociation des cristaux d'hydrates est importante et justifie l'utilisation de tels composés pour le stockage et le transport du froid. Cependant, pour apporter la même puissance frigorifique qu'une installation fonctionnant avec des coulis de glace, un débit plus élevé ou une fraction volumique en cristaux supérieure seront nécessaires.

- *Le TBAB ne présente pas de problème de dégradation au cours du temps.*

La concentration d'une solution de TBAB, suivie par mesures d'indices de réfraction, lors d'un stockage de plusieurs mois, ne varie pas. Le TBAB n'est pas un composé volatil. Il se conserve bien dans des récipients en verre ou en plastique.

- *Le TBAB est peu corrosif pour le cuivre.*

Une première étude de corrosion a été menée sur des échantillons de cuivre plongés dans une solution concentrée de TBAB. Il s'avère que, si le cuivre est simultanément placé en présence d'air et d'une solution de TBAB, il s'oxyde très rapidement et noircit. Dans le cas où le cuivre est en contact avec du TBAB uniquement, il subit seulement de petits effets d'oxydation. Après plus de quatre mois, nous mesurons ainsi une perte de masse de l'ordre de 0,3% des morceaux de cuivre immergés (Annexe 8). Dans le cas d'une installation fonctionnant avec une solution de TBAB, la présence d'air devra être évitée dans les conduites, ce qui est généralement le cas.

En conclusion, les propriétés physicochimiques des coulis d'hydrates de TBAB en font de bons candidats en tant que fluides frigoporteurs diphasiques pour une application en climatisation.

## Conclusion générale et perspectives

Des tests rhéologiques ont été réalisés sur deux suspensions de cristaux, dans des conditions similaires. La première est une suspension de cristaux de glace dans une solution aqueuse de formiate de potassium, de température comprise entre  $-25^{\circ}\text{C}$  et  $-35^{\circ}\text{C}$ . Le second coulis est formé de cristaux d'hydrates de TBAB dispersés dans une solution liquide de TBAB. Sa température est comprise entre  $6^{\circ}\text{C}$  et  $12^{\circ}\text{C}$ .

Ces deux suspensions sont obtenues par refroidissement d'une solution liquide dans un échangeur de chaleur à surface brossée, puis mises en circulation à l'aide d'une pompe à engrenages. Il s'agit de suspensions chargées de fins cristaux, d'apparences très similaires. Toutes les deux sont instables, les cristaux fondant ou se dissociant lorsque la température s'élève. Néanmoins, les comportements rhéologiques observés, pour chacune de ces suspensions, sont toutefois très différents.

Les coulis de glace sont modélisés par une loi de comportement rhéologique de type « Ostwald de Waele », c'est-à-dire que leur viscosité apparente tend à diminuer lorsque la vitesse de cisaillement augmente. D'autre part, les cristaux de glace sont particulièrement sensibles aux effets de stratification. Ils ont ainsi tendance à se rassembler sur la partie supérieure de la conduite lorsque la vitesse d'entraînement du fluide n'est pas suffisante.

Les solutions aqueuses de TBAB, cristallisant à pression atmosphérique et pour des températures comprises entre  $+6^{\circ}\text{C}$  et  $+12^{\circ}\text{C}$ , peuvent former deux types d'hydrates de TBAB (notés A et B). Ces cristaux, composés de molécules d'eau emprisonnant une molécule de TBAB, sont très similaires aux cristaux de glace. Ils représentent donc des candidats idéaux pour le transport de froid sous forme de chaleur latente de fusion.

Le comportement rhéologique de ces coulis d'hydrates de TBAB peut être modélisé à l'aide d'une loi de type « fluide de Bingham ». Les deux paramètres rhéologiques alors introduits (viscosité apparente et contrainte seuil) dépendent non seulement de la fraction volumique en particules, mais aussi de la nature de l'hydrate en suspension et de la concentration de la solution initiale.

La viscosité apparente est modélisée en introduisant une loi de viscosité dont le paramètre ajustable est la fraction volumique de compactage maximal. La contrainte seuil est approchée en tenant compte des forces d'interaction entre les particules solides. L'expression proposée pour cette contrainte seuil introduit alors deux paramètres ajustables : la fraction volumique de compactage maximal et le diamètre des cristaux, modélisés par des sphères solides.

Contrairement aux coulis de glace, les effets de stratification sont très faibles dans le cas des coulis d'hydrates de TBAB.

Ces effets de stratification sont modélisés par une méthode de différences finies. Les profils de concentration et vitesse sont calculés en différentes sections droites d'une conduite horizontale, et validés par les résultats expérimentaux de P. Reghem. Dans le cas où les effets de stratification sont très importants, un lit compact de particules apparaît. Une modélisation à deux couches, inspirée par les travaux de Doron et Barnea, est alors adoptée. Alors que les

pertes de charge n'augmentent que progressivement lorsqu'un gradient de concentration apparaît, elles sont en revanche très sensibles à la formation d'un lit compact de particules.

Pour conclure, ce travail contribue à la connaissance des propriétés des solutions de TBAB, qui pourraient être utilisées, à terme, dans des systèmes de transport de froid à température positive. Le modèle d'écoulement établi peut être utilisé pour n'importe quelle suspension (couple liquide/solide) si les propriétés de chaque phase sont connues. Il donne alors une idée des conditions optimales de transport des suspensions si l'on souhaite obtenir un écoulement homogène.

En ce qui concerne les perspectives de ce projet, deux orientations se dégagent naturellement, selon le point de vue considéré.

- ❑ D'un point de vue plus fondamental, il serait intéressant d'introduire des interactions entre particules, et la formation éventuelle d'agrégats dans la modélisation des écoulements de suspension. En effet, ces phénomènes jouent des rôles suffisamment importants sur le comportement rhéologique des suspensions pour être pris en compte. De plus, il existe un couplage fort entre le cisaillement appliqué à la suspension, la formation d'agrégats et la tendance à sédimenter.
- ❑ En ce qui concerne la mise au point du procédé, il semble à présent nécessaire de connaître, de manière plus précise, le comportement thermique des coulis d'hydrates de TBAB. En effet, l'étude thermique, initialement prévue, n'a pas pu être finalisée par manque de temps. Seuls quelques essais ont été réalisés par DSC. Ceux-ci confortent les quelques résultats disponibles dans la littérature. La connaissance des valeurs de capacité thermique des solutions liquides de TBAB, ainsi que les enthalpies de dissociation des hydrates qu'elles produisent, permettra de réaliser le dimensionnement des installations de production de froid.

Les études de compatibilité des matériaux doivent également être poursuivies. Il est envisageable d'utiliser des additifs anti-corrosion dans la solution initiale.

D'autre part, l'installation d'un démonstrateur permettant de climatiser trois salles de cours à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne est en cours d'étude. Il s'agira alors d'un premier changement d'échelle puisque cette installation fonctionnera, non pas avec 5 L de coulis d'hydrates comme c'était le cas jusqu'à présent, mais avec un volume de l'ordre de 500 L. De plus, un réservoir de stockage du coulis, intermédiaire entre le générateur et la boucle de distribution du froid dont nous ne disposons pas sur le dispositif expérimental (à l'échelle du laboratoire) sera nécessaire. Ce démonstrateur permettra alors de se placer au plus près des conditions réelles de fonctionnement du procédé industriel.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AKIYA T., TANII T., OWA M., NAKAIWA M., NAKAZAWA N., ANDO Y., 1991  
Novel cool storage system using HCFC-141b gas hydrate.  
*Proceedings of the 26<sup>th</sup> IECEC Conference vol.3, 3-9.*
- AYEL V., LOTTIN O., PEERHOSSAINI H., 2003  
Flow behaviour and heat transfer of ice slurries: a review of the state of art.  
*Int. J. Refrigeration*, 26, 95-107.
- BARNES , H.A., Nguyen, Q.D., 2001  
Rotating vane rheometry – A review.  
*Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 98, 1-14.
- BEL O., 1996  
Contribution à l'étude du comportement thermo-hydraulique d'un mélange diphasique dans une boucle frigorifique à stockage diphasique.  
*Thèse de Docteur-Ingénieur : Thermique et Energétique, INSA de Lyon.*
- BEL O., LALLEMAND A., 1999a  
Etude d'un fluide frigoprotteur diphasique. 1- Caractéristiques thermophysiques intrinsèques d'un coulis de glace.  
*International Journal of Refrigeration* 22, 164-174.
- BEL O., LALLEMAND A., 1999b  
Etude d'un fluide frigoprotteur diphasique. 2- Analyse expérimentale du comportement thermique et rhéologique  
*International Journal of Refrigeration* 22, 175-187.
- BEN LAKHDAR M.A., 1998  
Comportement hydrodynamique d'un fluide frigoprotteur diphasique : le coulis de glace. Etude théorique et expérimentale.  
*Thèse de Docteur-Ingénieur : Thermique et Energétique, Ecole Doctorale de Lyon.*
- BIRD R.B., STEWART W.E. AND LIGHTFOOT E.N., 1960  
Transport phenomena,  
*Wiley, New York.*
- CALM J.M., 2002a  
Emissions and environmental impacts from air-conditioning and refrigeration systems,  
*International Journal of Refrigeration* 25, 293-305.
- CALM J.M., 2002b  
Options and outlook for chiller refrigerants.  
*International Journal of Refrigeration*. 25, 705-715.
- CHANDER S., 1998  
Challenges in characterization of concentrated suspensions.  
*Colloids and Surfaces A* 133, 143-150.



CHOUDHURY K.R., MAJUMDAR D.K., 1984

Viscosity of tetraethylammonium bromide and tetrabutylammonium bromide: high concentration range.  
*Electrochimica Acta* 29-10, 1371-1373.

CUGNIET P., 2003

Etude de l'aggrégation de particules solides en milieu non-mouillant- Interprétation et modélisation.  
*Thèse de doctorat : Génie des Procédés, ENSMSE.*

DAUBERT T.E., DANNA R.P., SIBUL H.M., SPEBBINS C.C., 1994

Physical and Thermodynamic properties of pure chemicals. Data compilation.  
*Edition Taylor & Francis.*

DESMALES H., 2002

Etude des transferts de chaleur d'un fluide frigopporteur diphasique à changement de phase liquide - solide dans un échangeur à plaques lisses.  
*Thèse de doctorat : Thermique et Energétique, GRETh.*

DORON P., BARNEA D., 1987

Slurry flow in horizontal pipes-Experimental and modeling.  
*International Journal of Multiphase Flow* 13-4, 535-547.

DORON P., BARNEA D., 1993

A three-layer model for solid-liquid flow in horizontal pipes.  
*International Journal of Multiphase Flow* 19-6, 1029-1043.

DORON P., BARNEA D., 1995

Pressure drop and limit deposit velocity for solid-liquid flow in pipes.  
*Chemical Engineering Science* 50-10, 1595-1604.

DORON P., BARNEA D., 1996

Flow pattern maps for solid-liquid flow in pipes.  
*International Journal of Multiphase Flow* 22-2, 273-283.

DORON P., SIMKHIS M., BARNEA D., 1997

Flow of solid-liquid mixtures in inclined pipes.  
*International Journal of Multiphase Flow* 23-2, 313-323.

EINSTEIN A., 1906

Investigations on the theory of Brownian motion.  
*Ann. Phys. Leipzig*, 19:289.

ESCOBEDO J., MANSOORI G.A., 1995

Solid Particle Deposition During Turbulent Production Operations.  
*Society of Petroleum Engineers, Production operations Symposium, Oklahoma City, USA. 2-4 April 2004.*

FIRTH B.A., 1976a

Flow properties of coagulated colloidal suspensions. I. Energy dissipation in the flow units.  
*Journal of Colloid Science*, 57, 248-256.

FIRTH B.A., HUNTER R.J., 1976b

Flow properties of coagulated colloidal suspensions II. Experimental properties of the flow curve parameters.

*Journal of Colloid and Interface Science* 57-2, 257-264.

FIRTH B.A., HUNTER R.J., 1976c

Flow properties of coagulated colloidal suspensions. III-The elastic floc model.

*Journal of Colloid Science* 57-2, 266-275.

FIRTH B.A., HUNTER R.J., 1980

Flow properties of coagulated colloidal suspensions V. Dynamics of floc growth under shear.

*Journal of Colloid and Interface Science* 76-1, 107-115.

FRANKS F., 1973

Water, A comprehensive treatise, Vol. 2, Water in crystalline hydrates aqueous solutions of simple nonelectrolytes.

*Edition Plenum press.*

GILLEPSIE T., 1960

An extension of Goodeve's impulse theory of viscosity to pseudoplastic systems.

*Journal of Colloid Science* 15, 219-231.

GRAHAM A.L., STEELE R.D., BIRD R.B., 1984

Particle clusters in concentrated suspensions. 3. Prediction of suspension viscosity.

*Ind. Eng. Chem. Fundam.* 23, 420-425.

GRUY F., CURNIL M., 2004

On-line determination of aggregate size and morphology in suspensions.

*Part. Part. Syst. Charact.* 21, 197-204.

GUO K.-H., SHU B.-F., YANG W.-J., 1996

Advances and applications of gas hydrate thermal energy storage technology.

*Proceedings of the 1<sup>st</sup> Trabzon International Energy and Environment Symposium*, 381-386.

GUO H., SHU B.F., SHANG Y., ZHAO Y.L., 1998

Characterisation of Phase Change and cool-storage processes of mixed gas hydrate.

*Proceedings of ICCR'98 21-24 April 1998, Hangzhou, China.*

HAYASHI K., TAKAO S., OGOSHI H., MATSUMOTO S.

Research and development on high-density cold latent heat medium transportation technology.

*5<sup>th</sup> workshop on Phase Change Materials and Chemical Reactions for Thermal Energy Storage. Tsu, Japan, 13-14 April 2000.*

HAYASHI K., TAKAO S., OGOSHI H., MATSUMOTO S., 2002

Research and development cold latent heat medium transportation technology.

*Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates, Yokohama.*

INABA, H., 2000

New challenge in advanced thermal energy transportation using functionally thermal fluids.

*Int. J. Therm. Sci.* 39, 991-1003.

KAKIUCHI H., YAMAZAKI M., YABE M., CHIHARA S., 1999

A study of new phase change material; Trimethylolethane hydrate and its mixtures having phase change temperature between 13°C and 30°C.

*4<sup>th</sup> Workshop on Phase Change Materials and Chemical Reaction for Thermal Energy Storage 28-29 October 1999, Bendiktbeuern, Germany.*

KAUSHAL D.R., TOMITA Y., DIGHADE R.R., 2002

Concentration at the pipe bottom at deposition velocity for transportation of commercial slurries through pipes.

*Powder Technology 125, 89-101.*

KITANOVSKI A., POREDOS A., 2002

Concentration distribution and viscosity of ice-slurry in heterogeneous flow.

*International Journal of Refrigeration 25, 827-835.*

KITANOVSKI A., VUARNOZ D., ATA-CAESAR D., EGOLF P.W., HANSEN T.M., DOETSCH C., 2005

The fluid dynamics of ice slurry.

*International Journal of Refrigeration 28, 37-50*

LEIGHTON D., ACRIVOS A., 1986

Viscous resuspension.

*Chemical Engineering Science 41-6, 1377-1384.*

LIANG D., GUO K., WANG R., FAN S., 2001

Hydrate equilibrium data of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HCFC-134a), 1,1-dichloro-1-fluoroethane (HCFC-141b) and 1,1-difluoroethane (HCFC-152a).

*Fluid Phase Equilibria, 187-188, 61-70.*

LIPKOWSKI J., KOMAROV V.Y., RODIONOVA T.V., DYADIN Y.A., ALADKO L.S., 2002

The structure of TetraButylAmmonium Bromide hydrate ( $C_4H_9$ )<sub>4</sub>NBr·2<sup>1</sup>/<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O.

*Journal of Supramolecular Chemistry, 2, 435-439.*

MCMULLAN JT., 2002

Refrigeration and the environment – issues and strategies for the future.

*International Journal of Refrigeration 2002, 25, 89-99.*

MELINDER A., 1997

Propriétés thermophysiques des frigoporteurs liquides.

*Institut international du froid, 177 Bd Malesherbes, 75017 Paris.*

MIDOUX N., 1993

Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique.

*Edition Lavoisier, ISBN : 2-85206-928-8.*

MILLS P., 1985

Non-Newtonian behaviour of flocculated suspensions.

*J. Physique Lett., 46, L-301- L-309.*

- MORI Y.H., MORI T., 1989  
Formation of Gas hydrate with CFC alternative R134a.  
*AIChE Journal* 35-7 (1989) 1227-1228
- OBATA Y., MASUDA N., JOO K., KATOH A., 2003  
Advanced Technologies Towards the New Era of Energy Industries.  
*NKK Technical Review No.88*, 103-115.
- OGOSHI H., TAKAO S., 2004  
Air-conditioning system using clathrate hydrate slurry.  
JFE Technical Report n°3, July 2004.
- OHMURA R., SHIGETOMI T., MORI Y.H., 1999  
Formation, growth and dissociation of clathrate hydrate crystals in liquid water in contact with a hydrophobic hydrate-forming liquid.  
*Journal of Crystal Growth* 196 164-173
- OOWA M., NAKAIWA M., AKIYA T., 1990  
Formation of CFC alternative R-134a Gas Hydrate.  
*Proceedings of the 25th IECEC Conference vol. 2*, 269-274
- OYAMA H., SHIMADA W., EBINUMA T., KAMATA Y., 2005  
Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals.  
*Fluid Phase Equilibria* 234, 131-135.
- OROSKAR A.R., TURIAN R.M., 1980  
The critical velocity in pipeline flow of slurries.  
*AIChE Journal* 26-4, 550-558
- POWELL R.L., 2002  
CFC phase-out: have we met a challenge ?  
*Journal of Fluorine Chemistry* 114, 237-250.
- QUEMADA D., BERLI C., 1996  
Energy of interaction in colloids and its implications on rheological modeling.  
*Advances in Colloid and Interface Science* 98, 51-85.
- REGHEM P., 2002  
Etude hydrodynamique de fluides diphasiques solide-liquide en conduite circulaire : Application au coulis de glace.  
*Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour*.
- RICHARDSON J.F., ZAKI W.N., 1954  
Sedimentation and Fluidisation : Part 1,  
*Trans. Instn Chem. Engrs.* 32, 35-53.
- ROCO M.C., SHOOK C.A., 1987  
New approach to predict concentration distribution in fine particle slurry flows.  
*PhysicoChemical Hydrodynamics* 8-1, 43-60.

SAITO A., 2002

Recent advances in research on cold thermal energy storage.  
*International Journal of Refrigeration* 25, 177-189.

SCHETZ J.A., FUHS A.E., 1999

Fundamentals of Fluid Mechanics.  
*Wiley-Interscience*.  
ISBN 0-471-34856-2

SHIMADA W., EBINUMA T., OYAMA H., KAMATA Y., TAKEYA S., 2003

Separation of Gas Molecule Using Tetra-n-ButylAmmonium Bromide Semi-Clathrate Hydrate Crystal.  
*Jpn. J. Appl. Phys.* 42, L129-L131.

SHIMADA W., SHIRO M., KONDO H., TAKEYA S., OYAMA H., EBINUMA T., NARITA H., 2005

Tetra-n-butylammonium bromide-water (1/38).  
*Acta Crystallographica Section C* 61, 65-66.

SLOAN E.D., 1990

Clathrate hydrates of natural gas.  
*Marcel Dekker, New-York*.  
ISBN 0-8247-9937-2.

SNOEK C.W., 1993

The design and operation of ice-slurry based district cooling systems.  
*IAE Report: District Heating: Novem BV The Netherlands Publishers*.

TADROS TH.F., 1996

Correlations of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions.  
*Advances in Colloid and Interface Science* 68, 97-200.

TAKAO S., OGOSHI H., MATSUMOTO S., 2002A

Air conditioning and thermal storage systems using clathrate hydrate slurry.  
*United States Patent Application Publication* 2002, n°US: 2002/083720 A1.

TANASAWA L., TAKAO S., 2002B

Clathrate hydrate slurry of tetra-n-butylammonium bromide as a cold storage material.  
*Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Congress on Gas hydrates*, 963-967.

TANDON P., ADEWUMI M.A., 1998

Particle deposition from turbulent flow in pipe.  
*Journal of Aerosol Science* 29-1/2, 141-156.

TANII T., AKIYA T., OWA M., NAKAIWA M., NAKAZAWA N., ANDO Y., 1991

Novel cool storage system using HCFC-141b gas hydrate.  
*Proceedings of the 25<sup>th</sup> IECEC Conference vol.3*, 3-9.

THOMAS D.G., 1961

Transport characteristics of suspension III- Laminar-Flow of Flocculated Suspensions.  
*AIChE Journal* 7, 431-437.

THOMAS D.G., 1965

Transport characteristics of suspension : VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles.  
*Journal of Colloid Science* 20, 267-277.

TRIPATHI A., ACRIVOS A., 1999

Viscous resuspension in a bidensity suspension.  
*International Journal of Multiphase Flow* 25, 1-14.

TSENG W.J., LI SH.-YU, 2002

Rheology of colloidal BaTiO<sub>3</sub> suspension with ammonium polyacrylate as a dispersant.  
*Materials Science and Engineering A333*, 314-319.

TURIAN R.M., YUAN T.F., 1977

Flow of slurries in pipelines.  
*AIChE Journal* 23-3, 232-243

VAN DE VEN T.G.M., HUNTER R.J., 1977

The energy dissipation in sheared coagulated sols.  
*Rheol. Acta* 16, 534-543.

## ANNEXES

**Annexe 1 :** Récapitulatif de quelques matériaux à changement de phase envisageables pour la climatisation

**Annexe 2 :** Données brutes, Indices d'Ecoulement et Rhéogrammes

**Annexe 3 :** Bilans des résultats expérimentaux obtenus avec les coulis d'hydrates de TBAB

**Annexe 4 :** Calcul de la constante de Hamaker des hydrates de TBAB en suspension dans une solution aqueuse de TBAB

**Annexe 5 :** Tests granulométriques menés sur des cristaux d'hydrates de TBAB

**Annexe 6 :** Propriétés géométriques de l'écoulement en fonction de la géométrie de la conduite

**Annexe 7 :** Paramètres d'entrée du programme pour chaque suspension étudiée

**Annexe 8 :** Résultats du test de corrosion du TBAB sur le cuivre

**Annexe 9 :** Liste des publications et communications







## Annexe 1 : Récapitulatif de quelques matériaux à changement de phase envisageables pour la climatisation

Composé	Formule	Structure Hydrate	Conditions de formation de l'hydrate		Commentaires / Références
			T <sub>fusion</sub> [°C]	Pression [bar]	
TBAB	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> BrN	Plusieurs structures possibles (N= 24,26, 32, 36)	[0 ; 12,5]	Pression atmosphérique	Nocif en cas d'ingestion, Irritant, Hygroscopique. <i>Shimada (2005)</i> <i>Takao (2002)</i> <i>Lipkowski (2002)</i>
TBAF	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> FN		[0 ; 27]	Pression atmosphérique	Très inflammable Toxique et Corrosif
TBACl	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> ClN		[0 ; 15]	Pression atmosphérique	Toxique et Corrosif
HFC-152a	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	Structure I	[-9 ; 15]	[0,6 ; 4]	HCF –Annexe A du protocole de Kyoto <i>Liang (2001)</i> <i>Guo (1998)</i>
HCFC-141b	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> F	Structure II	[-5 ; 8,5]	[0,07 ; 0,4]	HCFC- Annexe C du protocole de Montréal – ODP* = 0,11. <i>Liang (2001)</i> <i>Ohmura (1999)</i> <i>Tanii (1991)</i> <i>Guo (1998)</i>
HFC-134a	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	Structure II	[-8 ; 11]	[0,4 ; 4]	HFC–Annexe A du protocole de Kyoto <i>Liang (2001)</i> <i>Guo (1998)</i> <i>Mori et Mori (1989)</i>
R134a/R141b					<i>Guo (1998)</i>
R152a/R141b					<i>Guo (1998)</i>
	H <sub>2</sub> S	Structure I (6,1 H <sub>2</sub> O)	0,4		
	Cl <sub>2</sub>	Structure I (7,3 H <sub>2</sub> O)	9,7		
	SO <sub>2</sub>	Structure I (6 H <sub>2</sub> O)	7,0	Pression atmosphérique	<i>Gorski et Schertz (1983)</i>
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Structure I (6,9 H <sub>2</sub> O)	11,1		
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Structure II (17,2 H <sub>2</sub> O)	4,4		

Annexe 1

	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Structure II (15 H <sub>2</sub> O)	1,7	Pression atmosphérique	<i>Gorski et Schertz (1983)</i>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH + 2 H <sub>2</sub> S	Structure II (17 H <sub>2</sub> O)	7,3		
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> N	Semi- Clathrate (10,25 H <sub>2</sub> O)	5,9		
	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NNO <sub>3</sub>	Semi- Clathrate (32 H <sub>2</sub> O)	5,8		
	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub>	Semi- Clathrate (32 H <sub>2</sub> O)	3,5		
PCM-30	TME (Trimethylolethane)		29,8		<i>Kakiuchi (1999)</i> Chaleur latente de fusion: 218 kJ/kg Bonne stabilité à toute température Corrosif pour les métaux Ajout d'urée pour abaisser le point de fusion
PCM-13	{TME 38,5%, eau 31,5%, urée 30%}		13,4		<i>Kakiuchi (1999)</i> Chaleur latente de fusion : 160 kJ/kg Stable pour des températures inférieures à 25 °C

\*ODP : Ozone Depletion Potential

## Annexe 2 : Données brutes, indices d'écoulement et rhéogrammes

Cet annexe présente, pour différentes concentrations initiales en TBAB, et différentes fractions volumiques en cristaux d'hydrates, les figures suivantes :

- Evolution de la perte de charge linéaire en fonction de la vitesse moyenne du coulis pour les conduites de diamètres  $\frac{3}{4}$  " et  $\frac{1}{2}$  " ;
- Graphe permettant de déterminer l'indice d'écoulement des coulis d'hydrate de TBAB ;
- Rhéogrammes à partir desquels sont déterminées les viscosité apparente et contrainte seuil.

<i>Solution de TBAB 35%</i> .....	A2-2
<i>Solution de TBAB 15%</i> .....	A2-3
<i>Solution de TBAB 20%</i> .....	A2-4

## Solution de TBAB 35%

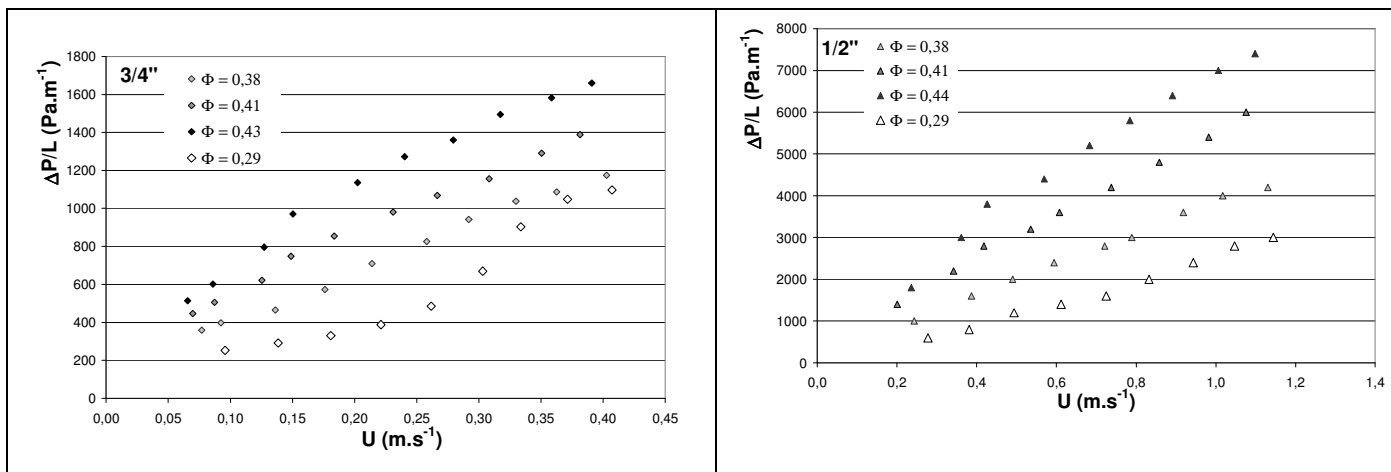


Figure A2-1 et Figure A2-2 : Evolution de la perte de charge en fonction de la vitesse moyenne d'un coulis d'hydrate de TBAB de type A ( $x_0=0,35$ ) pour différentes fractions volumiques en solide ( $D=3/4''$  et  $D=1/2''$ )

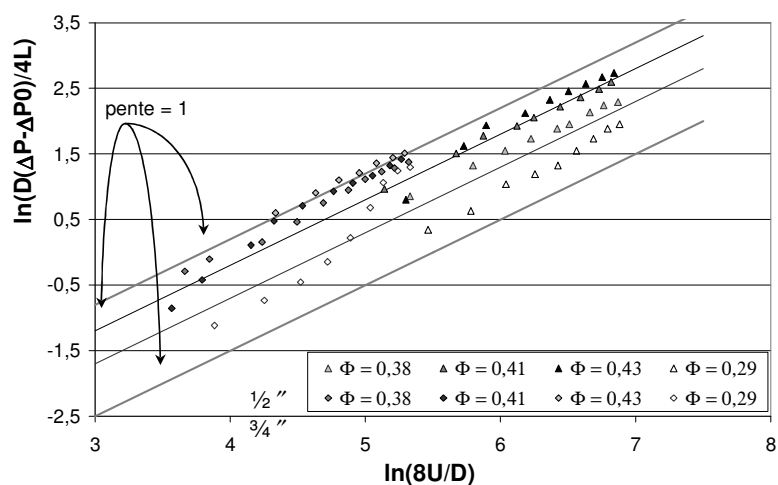


Figure A2-3 : Détermination de l'indice d'écoulement - Hydrate de TBAB de type A ( $x_0=0,35$ ) ( $D=3/4''$  et  $D=1/2''$ )

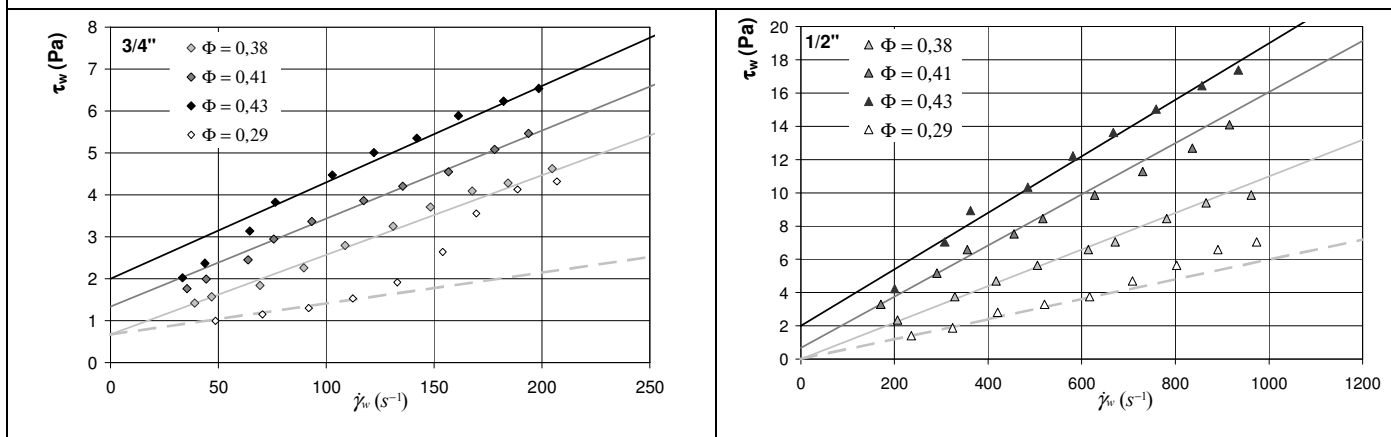


Figure A2-4 et Figure A2-5 : Rhéogramme de coulis d'hydrate de TBAB de type A ( $x_0=0,35$ ) pour différentes fractions volumiques en solide ( $D=3/4''$  et  $D=1/2''$ )

## Solution de TBAB 15%

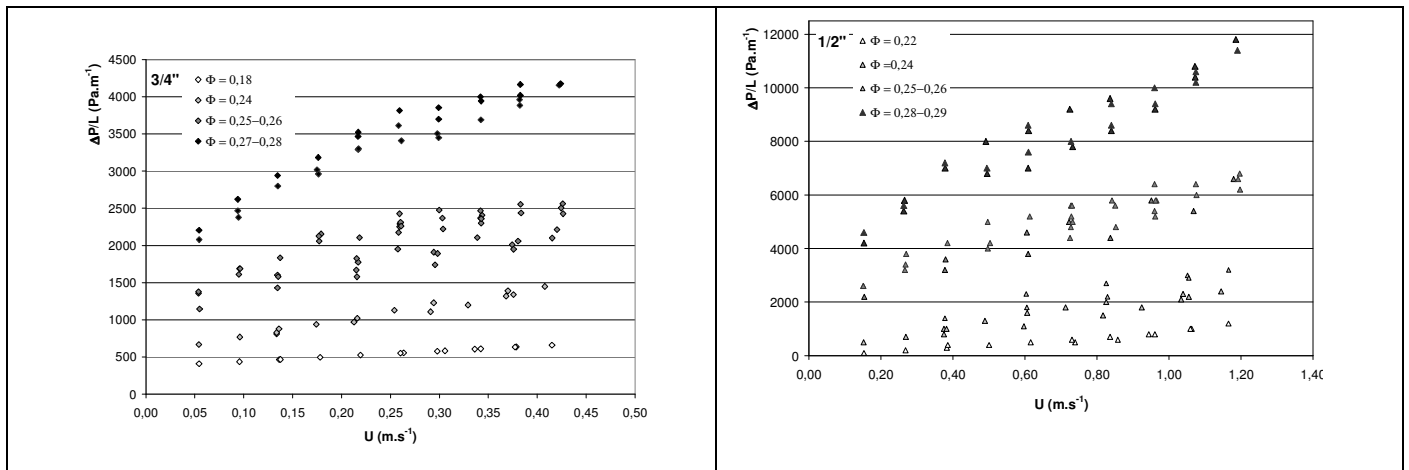
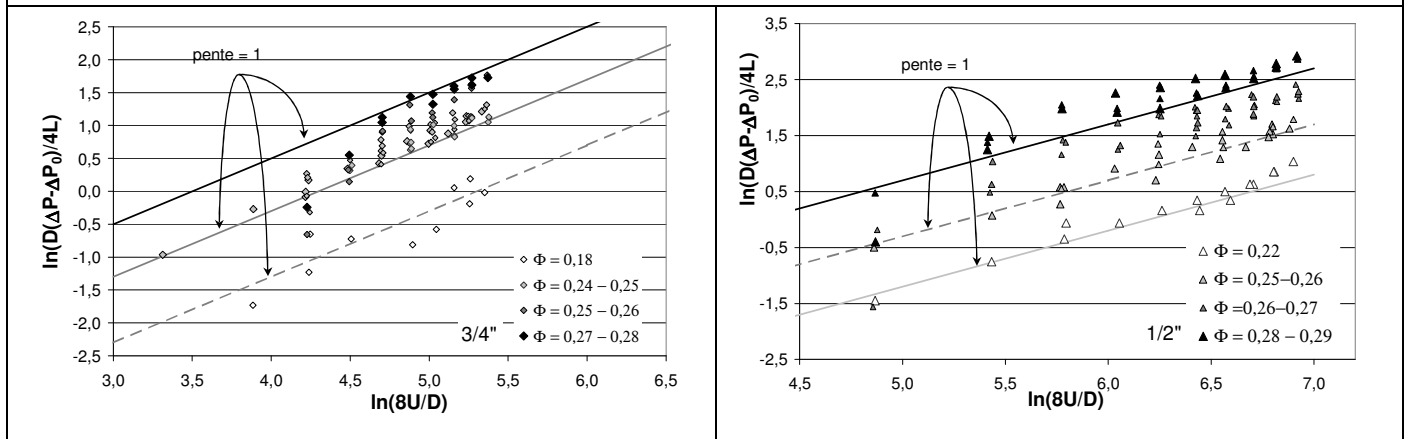


Figure A2-6 et Figure A2-7 : Evolution de la perte de charge en fonction de la vitesse moyenne d'un coulis d'hydrate de TBAB de type B ( $x_0=0,15$ ) pour différentes fractions volumiques en solide ( $D=3/4''$  et  $D=1/2''$ )



Figures A2-8 et A2-9: Détermination de l'indice d'écoulement  
Hydrate de TBAB de type B ( $x_0=0,15$ ) ( $D=3/4''$  et  $D=1/2''$ )

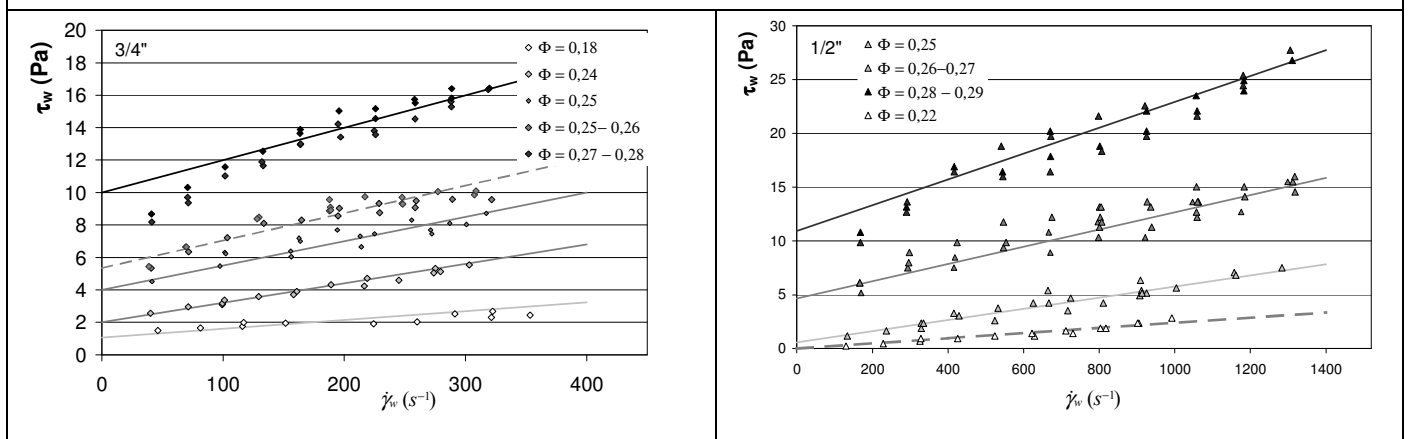


Figure A2-10 et Figure A2-11 : Rhéogramme de coulis d'hydrate de TBAB de type B ( $x_0=0,15$ ) pour différentes fractions volumiques en solide ( $D=3/4''$  et  $D=1/2''$ )

## Solution de TBAB 20%

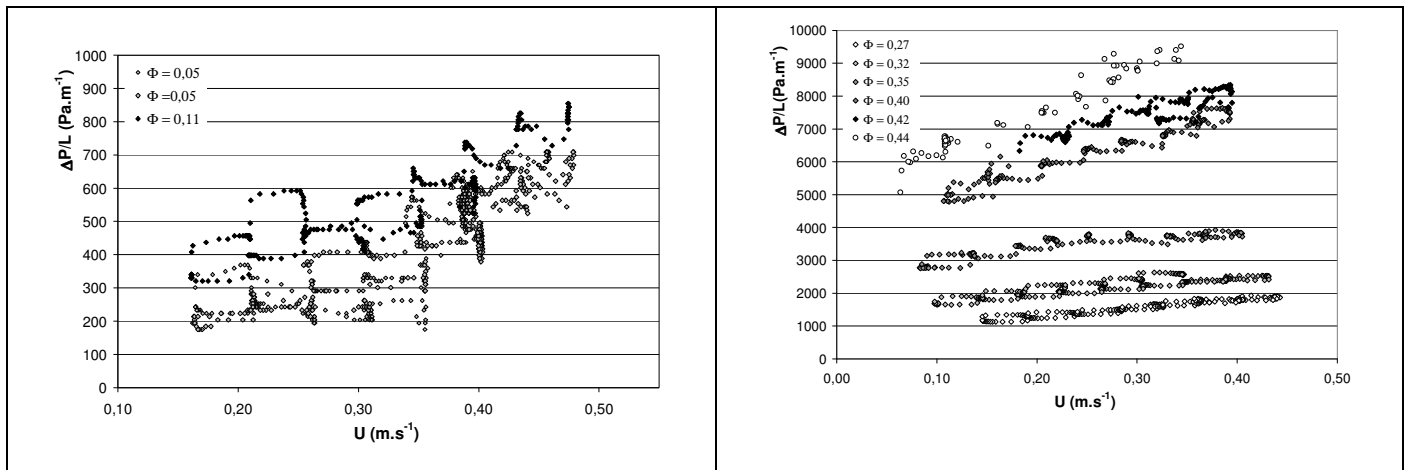
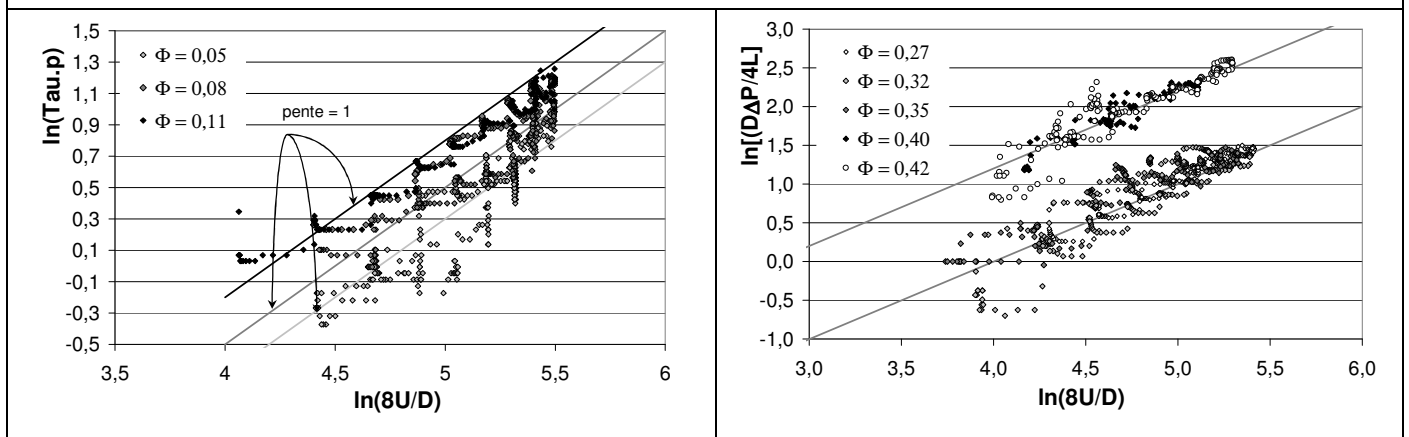


Figure A2-12 et Figure A2-13 : Evolution de la perte de charge en fonction de la vitesse moyenne d'un coulis d'hydrate de TBAB de type A et B ( $x_0=0,20$ ) pour différentes fractions volumiques en solide ( $D=3/4''$ )



Figures A2-14 et A2-15: Détermination de l'indice d'écoulement Hydrate de TBAB de types A et B ( $x_0=0,20$ )( $D=3/4''$ )

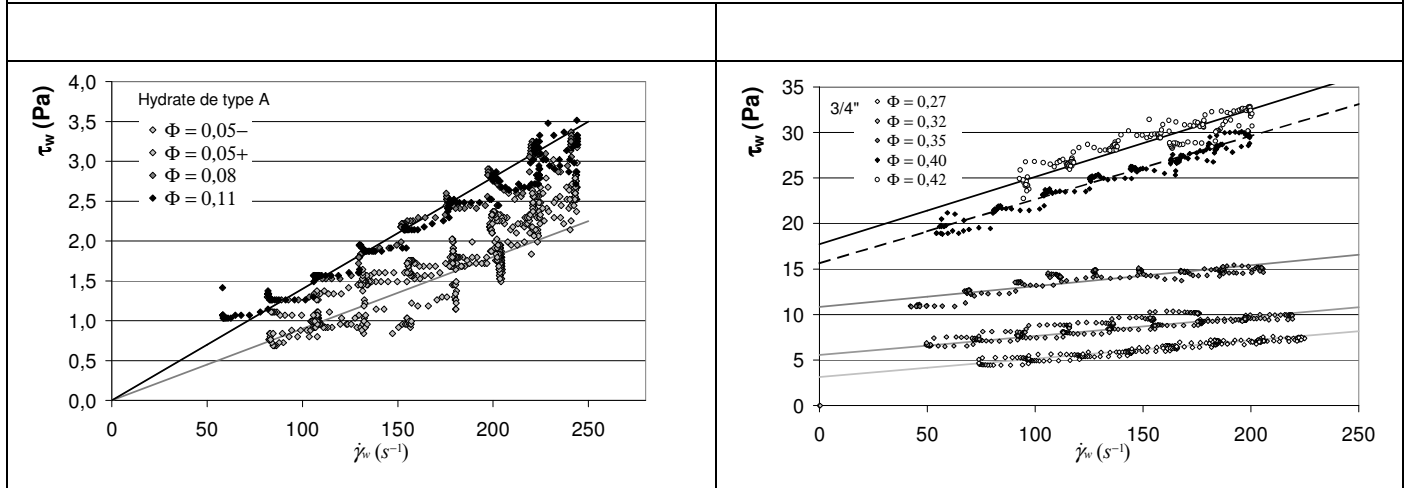


Figure A2-15 et Figure A2-16 : Rhéogramme de coulis d'hydrate de TBAB de type A et B ( $x_0=0,20$ ) pour différentes fractions volumiques en solide ( $D=3/4''$ )

### Annexe 3 : Bilans des résultats expérimentaux obtenus avec des coulis d'hydrates de TBAB

Conduite	Type d'hydrate	T [°C]	$x_l$ [-]	$x_H$ [-]	$\Phi$ [-]	$\rho_l$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	$\rho_{coulis}$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	$\mu_0$ [Pa.s]	$\tau_0$ [Pa]	$\mu_r$ [-]	$\mu_l$ [Pa.s]
3/4"	A	12,0	0,30	0,33	0,32	1031,8	1047,2	0,007	0,5	1,4	0,0050
3/4"	A	11,8	0,29	0,39	0,38	1030,9	1049,6	0,019	0,5	3,9	0,0049
3/4"	A	11,7	0,28	0,42	0,41	1029,9	1050,2	0,021	1,0	4,4	0,0048
3/4"	A	11,6	0,28	0,44	0,43	1029,9	1051,4	0,023	1,5	4,8	0,0048
3/4"	A	12,1	0,30	0,30	0,29	1034,0	1047,4	0,007	0,5	1,4	0,0050
3/4"	A	12,1	0,30	0,30	0,29	1031,7	1045,7	0,010	0,5	2,0	0,0050
3/4"	A	12,0	0,30	0,33	0,32	1031,3	1046,9	0,015	1,0	3,0	0,0050
3/4"	A	12,3	0,33	0,02	0,02	1035,0	1035,9	0,030	0,0	5,7	0,0053
3/4"	A	12,4	0,32	0,05	0,05	1033,8	1036,0	0,030	1,2	5,8	0,0052
3/4"	A	12,3	0,32	0,08	0,08	1033,9	1037,5	0,037	1,5	7,1	0,0052
3/4"	A	12,2	0,30	0,33	0,32	1031,7	1047,2	0,040	2,3	8,0	0,0050
3/4"	A	12,2	0,30	0,33	0,32	1031,7	1047,2	0,040	3,4	8,0	0,0050
3/4"	A	12,2	0,31	0,25	0,24	1032,8	1044,1	0,014	1,0	2,7	0,0051
3/4"	A	12,1	0,30	0,36	0,35	1031,7	1048,4	0,016	1,4	3,2	0,0050
3/4"	A	12	0,28	0,43	0,41	1029,8	1050,6	0,044	2,4	9,2	0,0048
3/4"	A	11,8	0,27	0,52	0,50	1028,8	1054,6	0,074	3,9	15,7	0,0047
3/4"	A	11,7	0,26	0,55	0,53	1027,8	1055,7	0,170	4,9	37,0	0,0046
1/2 "	A	12,2	0,33	0,07	0,06	1034,5	1037,4	0,011	0,0	2,1	0,0053
1/2 "	A	12,1	0,30	0,30	0,29	1031,7	1045,7	0,015	0,5	3,0	0,0050
1/2 "	A	11,9	0,29	0,36	0,35	1030,8	1048,0	0,017	1,5	3,5	0,0049
1/2 "	A	11,8	0,29	0,39	0,38	1030,4	1024,4	0,015	1,0	3,1	0,0049
1/2 "	A	11,7	0,28	0,42	0,41	1029,9	1024,5	0,025	1,1	5,2	0,0048
1/2 "	A	12,1	0,32	0,05	0,05	1034,0	1036,2	0,018	0,3	3,5	0,0052
1/2 "	A	12,3	0,32	0,10	0,10	1033,9	1038,4	0,020	1,5	3,8	0,0052
1/2 "	A	11,9	0,28	0,36	0,35	1029,8	1056,7	0,022	2,7	4,6	0,0048
1/2 "	A	11,8	0,27	0,39	0,38	1028,8	1057,3	0,022	6,0	4,7	0,0047
1/2 "	A	11,7	0,26	0,42	0,41	1027,8	1057,6	0,024	8,0	5,2	0,0046

Tableau A3-1 : Ensemble des résultats obtenus avec une solution de TBAB de concentration massique initiale 35%



Conduite	Type d'hydrate	T [°C]	$x_l$ [-]	$x_H$ [-]	$\Phi$ [-]	$\rho_l$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	$\rho_{coulis}$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	$\mu_0$ [Pa.s]	$\tau_0$ [Pa]	$\mu_r$ [-]	$\mu_l$ [Pa.s]
3/4"	A	9,0	0,16	0,046	0,042	1017,7	1020,3	0,0090	0,0	3,0	0,0030
3/4"	A	8,9	0,15	0,053	0,049	1016,6	1019,7	0,0099	0,0	3,5	0,0028
3/4"	A	8,5	0,14	0,081	0,075	1015,5	1020,3	0,0140	0,0	5,2	0,0027
3/4"	A	8,1	0,12	0,108	0,10	1013,2	1019,9	0,0140	0,0	5,8	0,0024
3/4"	B	8,8	0,15	0,280	0,270	1016,6	1030,2	0,0200	2,4	7,1	0,0028
3/4"	B	8,5	0,14	0,320	0,311	1015,5	1031,5	0,0210	4,2	7,8	0,0027
3/4"	B	8,2	0,13	0,360	0,350	1014,3	1032,8	0,0230	8,1	8,8	0,0026
3/4"	B	8,1	0,12	0,370	0,360	1013,2	1032,6	0,0400	8,1	16,7	0,0024
3/4"	B	7,6	0,11	0,425	0,415	1012,0	1034,8	0,0700	11,7	30,4	0,0023
3/4"	B	7,5	0,10	0,430	0,420	1010,8	1034,4	0,0740	13,3	33,6	0,0022
3/4"	B	7,4	0,09	0,440	0,430	1009,8	1034,4	0,0860	15,4	41,0	0,0021

Tableau A3-2 : Ensemble des résultats obtenus avec une solution de TBAB de concentration massique initiale 20%

Conduite	Type d'hydrate	T [°C]	$x_l$ [-]	$x_H$ [-]	$\Phi$ [-]	$\rho_l$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	$\rho_{coulis}$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	$\mu_0$ [Pa.s]	$\tau_0$ [Pa]	$\mu_r$ [-]	$\mu_l$ [Pa.s]
1/2 "	B	7,1	0,097	0,230	0,22	1010,6	1023,0	0,0024	0,0	1,0	0,0022
1/2 "	B	5,9	0,086	0,260	0,25	1009,5	1024,0	0,0052	0,4	2,2	0,0020
1/2 "	B	5,2	0,08	0,280	0,28	1088,0	1024,4	0,0052	0,4	2,2	0,0020
1/2 "	B	5,1	0,079	0,280	0,27	1008,7	1024,5	0,0080	3,5	3,3	0,0020
1/2 "	B	5,2	0,08	0,280	0,27	1008,8	1024,4	0,0080	3,5	3,3	0,0020
1/2 "	B	5,2	0,08	0,280	0,27	1008,8	1024,6	0,0080	3,5	3,3	0,0020
1/2 "	B	4,6	0,074	0,300	0,29	1008,2	1024,9	0,0120	8,2	5,0	0,0019
1/2 "	B	4,4	0,075	0,290	0,28	1008,2	1024,9	0,0120	8,2	5,0	0,0019
1/2 "	B	6,5	0,0914	0,246	0,24	1010,0	1023,4	0,0075	0,5	3,1	0,0021
1/2 "	B	4,2	0,0716	0,304	0,29	1008,0	1025,2	0,0200	4,5	8,3	0,0019
1/2 "	B	6,4	0,0905	0,248	0,24	1009,9	1023,5	0,0050	1,2	2,1	0,0021
1/2 "	B	5,3	0,081	0,277	0,27	1009,0	1024,4	0,0080	3,2	3,3	0,0020
3/4 "	B	7,7	0,108	0,190	0,18	1011,8	1021,8	0,0054	0,8	2,3	0,0023
3/4 "	B	6,5	0,091	0,246	0,24	1010,0	1023,4	0,0120	1,5	5,0	0,0021
3/4 "	B	5,8	0,085	0,264	0,25	1009,4	1024,0	0,0150	3,0	6,3	0,0020
3/4 "	B	5,7	0,085	0,267	0,26	1009,4	1024,2	0,0170	3,0	7,1	0,0020
3/4 "	B	6,0	0,087	0,259	0,25	1009,6	1023,9	0,0170	4,0	7,1	0,0020
3/4 "	B	6,2	0,09	0,252	0,24	1009,9	1023,9	0,0150	4,5	6,3	0,0021
3/4 "	B	5,6	0,084	0,268	0,26	1009,0	1024,3	0,0200	7,5	8,3	0,0020
3/4 "	B	5,5	0,083	0,271	0,26	1009,2	1024,2	0,0200	7,5	8,3	0,0020
3/4 "	B	6,7	0,0931	0,240	0,23	1010,2	1023,3	0,0150	1,0	6,3	0,0021
3/4 "	B	4,7	0,0759	0,292	0,28	1008,4	1024,8	0,0550	3,5	22,9	0,0019
3/4 "	B	7,0	0,0957	0,232	0,22	1009,3	1022,1	0,0090	1,5	3,8	0,0021
3/4 "	B	5,8	0,0853	0,264	0,25	1009,4	1024,0	0,0100	3,5	4,2	0,0020

Tableau A3-3 : Ensemble des résultats obtenus avec une solution de TBAB de concentration massique initiale 15%



## Annexe 4 : Calcul de la constante de Hamaker des hydrates de TBAB en suspension dans une solution aqueuse de TBAB

Cette étude s'inspire des travaux réalisés par O. Bonnefoy (2005).

### Détermination de la polarisabilité du TBAB dans un mélange liquide {eau+TBAB}

Données expérimentales :

- Masse volumique de la solution aqueuse {TBAB + eau}.
- Indice de réfraction de la solution aqueuse {TBAB + eau}.

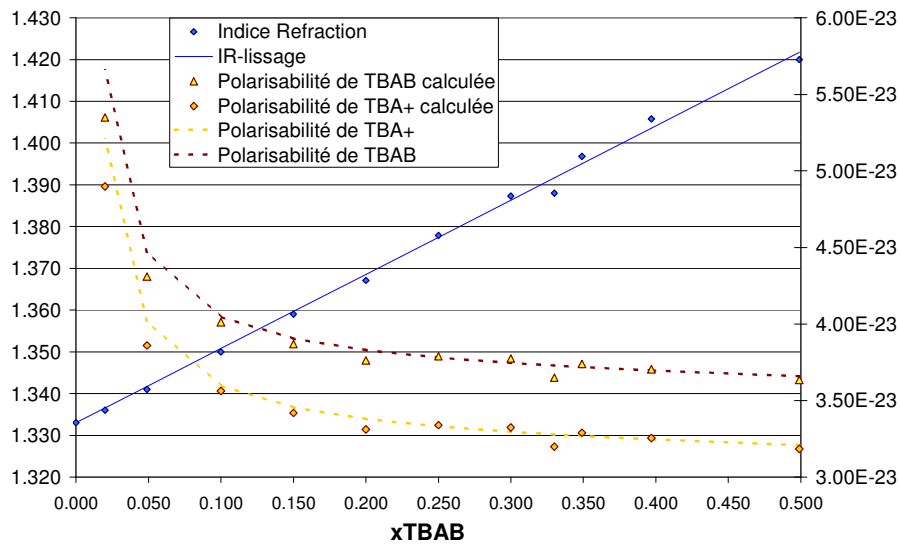


Figure A4- 1 : Evolution de l'indice de réfraction des solutions de TBAB et des polarisabilités calculées de TBAB et TBA+

$\epsilon_0$	Permittivité du vide :	$8,8541 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$
$h$	Constante de Planck :	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
$k$	Constante de Boltzmann :	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ C}^2 \text{J.K}^{-1}$
$N_A$	Nombre d'Avogadro :	$6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Tableau A4- 1 : Valeurs des constantes utiles

Concentration numérique : 
$$N_i = N_A \frac{x_i}{M_i} \rho_{mel}$$

Formule de Lorenz-Lorentz pour un mélange :

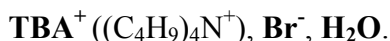
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i \alpha_i N_i$$

Polarisabilités connues :

$$\alpha_{Br^-} = 4,5.10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$\alpha_{H_2O} = 1,45.10^{-24} \text{ cm}^3$$

Pour simplifier notre problème, sachant que le TBAB se décompose en solution en ions TBA<sup>+</sup> et Br<sup>-</sup>, on considère que la solution aqueuse de TBAB contient les trois espèces :



Connaissant l'indice de réfraction de telles solutions en fonction de la fraction massique, on cherche à déterminer la polarisabilité de TBA<sup>+</sup> en solution. Elle est calculée à partir de la formule de Lorenz-Lorentz :

$$\alpha_{TBA^+} = 32,5.10^{-24} \text{ cm}^3$$

Afin de vérifier ce calcul, l'indice de réfraction est alors recalculé en fonction de la concentration en TBAB à partir de la loi de mélange et de la formule de Lorenz-Lorentz. On s'aperçoit que l'erreur est inférieure à 0,4% dans le domaine de fraction massique en TBAB considéré [0,00 ; 0,50].

**HYPOTHESE 1** : la polarisabilité de TBA<sup>+</sup> dans la structure hydrate est la même qu'en solution. TBA<sup>+</sup> n'est impliqué dans aucune liaison, aussi bien sous forme cristalline que liquide.

### Calcul des constantes de Van der Waals à l'échelle moléculaire

La constante de Van der Waals est calculée, pour chaque couple d'espèces constitutantes du milieu, par sommation de trois contributions rappelées ci-dessous :

➤ Interaction d'orientation : 
$$C_{orient} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3kT}$$

➤ Interaction d'induction : 
$$C_{ind} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} (\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2)$$

➤ Interaction de dispersion : 
$$C_{disp} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{3\alpha_1 \alpha_2 \cdot h \nu_1 \nu_2}{2(\nu_1 + \nu_2)}$$

➤ Interaction totale : 
$$C_{tot} = C_{orient} + C_{ind} + C_{disp}$$

Espèce chimique	Polarisabilité $\alpha \text{ [cm}^3\text{]}$	Polarisabilité $\alpha_i \text{ [C}^2\text{.m}^2\text{.J}^{-1}\text{]}$	Moment dipolaire $\mu_i \text{ [C.m]}$	Fréquence de 1 <sup>ère</sup> ionisation $\nu_i \text{ [s}^{-1}\text{]}$
<b>H<sub>2</sub>O</b>	$1,45.10^{-24}$	$1,6133.10^{-40}$	$6,24.10^{-30}$	$3.10^{15}$
<b>Br<sup>-</sup></b>	$4,50.10^{-24}$	$5,0043.10^{-40}$	0,00	$4.10^{15}$
<b>TBA<sup>+</sup></b>	$3,25.10^{-23}$	$3,6142.10^{-39}$	0,00	$3.10^{15}$

Tableau A4- 2 : Propriétés physiques nécessaires au calcul des constantes de Van der Waals

	$C_{ind}$	$C_{orient}$	$C_{disp}$	$C_{tot}$
<b>H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O</b>	$1,01.10^{-78}$	$1,07.10^{-77}$	$3,14.10^{-78}$	$1,48.10^{-77}$
<b>H<sub>2</sub>O - Br<sup>-</sup></b>	$1,57.10^{-78}$	0	$1,11.10^{-77}$	$1,27.10^{-77}$

<b>H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O</b>	$1,14.10^{-77}$	0	$7,03.10^{-77}$	$8,17.10^{-77}$
<b>Br<sup>-</sup> - Br<sup>-</sup></b>	0	0	$4,03.10^{-77}$	$4,03.10^{-77}$
<b>Br<sup>-</sup> - TBA<sup>+</sup></b>	0	0	$2,49.10^{-76}$	$2,49.10^{-76}$
<b>TBA<sup>+</sup> - TBA<sup>+</sup></b>	0	0	$1,57.10^{-75}$	$1,57.10^{-75}$

Tableau A4- 3 : Constantes de Van der Waals calculées

**HYPOTHESE 2** : le moment dipolaire de TBA<sup>+</sup> est nul, même si sa position est contrainte dans la structure hydrate. Cette hypothèse est fautive en toute rigueur. On suppose alors que les ions TBA<sup>+</sup>, dans l'ensemble des structures hydrates, sont répartis de telle sorte que leurs effets se compensent. La symétrie est réalisée plutôt de manière mésoscopique.

**HYPOTHESE 3**: en considérant que les molécules de plus petite taille, ont des fréquences de ionisation plus élevées, les valeurs de fréquence de 1<sup>ère</sup> ionisation sont prises égales à  $3.10^{15}$  et  $4.10^{15}$ , en première approximation, respectivement pour l'eau, Br<sup>-</sup> et TBA<sup>+</sup>.

### Constante de Van der Waals à l'échelle d'une maille dans le vide

On considère les interactions entre deux mailles (A et B) d'hydrate identiques séparées d'une distance  $d$  grande devant la taille des mailles. Ceci nous permet de supposer que toutes les molécules de la maille A sont à la même distance  $d$  de toutes les molécules de la maille B. Les forces d'interactions entre ces deux mailles sont alors la somme des contributions de chaque molécule d'une maille sur l'autre.

La force d'interaction entre ces 2 mailles se met alors sous la forme :

$$F_{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} F_{ij}$$

Les forces d'interactions entre molécules sont des forces de Van der Waals qui dérivent d'un potentiel et la force totale d'interaction entre les mailles A et B se met sous la forme :

$$F_{AB} = - \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \nabla U_{ij} \Big|_d = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \nabla \left( \frac{C_{ij}}{r^6} \right) \Big|_d$$

$$F_{AB} = \frac{-6}{d^7} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} C_{ij}$$

D'autre part, on peut écrire la force d'interaction de type Van der Waals entre les deux mailles en fonction d'une constante de Van der Waals  $C_{AB}$  de la façon suivante :

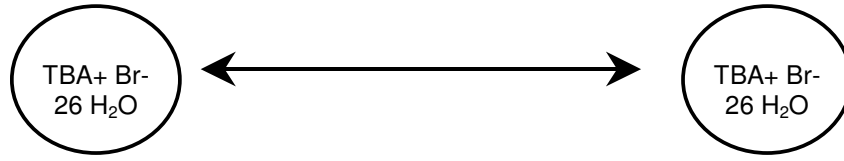
$$F_{AB} = - \nabla (U_{AB}) = \nabla \left( \frac{C_{AB}}{r^6} \right) \Big|_d = \frac{-6}{d^7} C_{AB}$$

En identifiant les deux expressions de  $F_{AB}$ , on obtient la constante de Van der Waals  $C_{AB}$  pour deux mailles d'hydrates en interaction dans le vide.

#### Hydrate de type A :

On considère une maille de l'hydrate de TBAB de type A constituée d'une molécule de TBAB pour 26 molécules d'eau. La constante de Van der Waals  $C_{I-I}$  est alors calculée

selon :



$$C_{I-I} = (C_{Br-Br-} + C_{Br-TBA+} + 26C_{Br-H_2O} + \\ C_{TBA+-Br-} + C_{TBA+-TBA+} + 26C_{TBA+-H_2O} + \\ 26(C_{H_2O-Br-} + C_{H_2O-TBA+} + 26C_{H_2O-H_2O}))$$

Le même calcul pour l'interaction entre une molécule d'eau (ou TBA+ ou Br- ) et une molécule d'hydrate A donne respectivement :

$$C_{I-H_2O} = (C_{H_2O-Br-} + C_{H_2O-TBA+} + 26C_{H_2O-H_2O})$$

$$C_{I-TBA+} = (C_{TBA+-Br-} + C_{TBA+-TBA+} + 26C_{TBA+-H_2O})$$

$$C_{I-Br-} = (C_{Br-Br-} + C_{Br-TBA+} + 26C_{Br-H_2O})$$

$$\text{A.N. : } C_{I-I} = 1,70.10^{-74} J.m^6$$

$$C_{I-H_2O} = 4,79.10^{-76} J.m^6$$

$$C_{I-TBA+} = 3,95.10^{-75} J.m^6$$

$$C_{I-Br-} = 6,20.10^{-76} J.m^6$$

#### Hydrate de type B :

On considère cette fois des mailles composées de 36 molécules d'eau pour 1 molécule de TBAB. La constante de Van der Waals associée à l'interaction entre deux mailles d'hydrates B dans le vide est calculée ci-dessous :

$$C_{II-II} = (C_{Br-Br-} + C_{Br-TBA+} + 36C_{Br-H_2O} + \\ C_{TBA+-Br-} + C_{TBA+-TBA+} + 36C_{TBA+-H_2O} + \\ 36(C_{H_2O-Br-} + C_{H_2O-TBA+} + 36C_{H_2O-H_2O}))$$

Le même calcul pour l'interaction entre une molécule d'eau (ou TBA+ ou Br- ) et une molécule d'hydrate B donne respectivement :

$$C_{II-H_2O} = (C_{H_2O-Br-} + C_{H_2O-TBA+} + 36C_{H_2O-H_2O})$$

$$C_{II-TBA+} = (C_{TBA+-Br-} + C_{TBA+-TBA+} + 36C_{TBA+-H_2O})$$

$$C_{II-Br-} = (C_{Br-Br-} + C_{Br-TBA+} + 36C_{Br-H_2O})$$

$$\text{A.N. : } C_{II-II} = 2,81.10^{-74} J.m^6, \quad C_{II-H_2O} = 6,27.10^{-76} J.m^6, \quad C_{II-TBA+} = 4,76.10^{-75} J.m^6,$$

$$C_{II-Br-} = 7,47.10^{-76} J.m^6.$$

### Constantes de Hamaker

#### Dans le vide

Dans le cas où les deux composés sont séparés par du vide :

$$A_{12} = \pi^2 C_{tot} \rho_1 \rho_2 = \pi^2 (C_{ind} + C_{orient} + C_{disp}) \rho_1 \rho_2$$

avec  $\rho_1$  et  $\rho_2$  les densités moléculaires ( $\text{m}^{-3}$ ) de 1 et 2 ( $\rho_i = \frac{N_i \rho_{vi}}{M_i}$ ). Les valeurs des densités moléculaires utilisées pour les calculs sont les suivantes :

Espèce chimique	Masse	Densité
	Volumique	Moléculaire
	$\rho_{vi}$ ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	$\rho_i$ ( $\text{m}^{-3}$ )
Hydrate A	1080	$8,23.10^{26}$
Hydrate B	1067	$6,58.10^{26}$
H <sub>2</sub> O	1000	$3,35.10^{28}$

Tableau A4- 4 : propriétés des espèces chimiques étudiées

Les valeurs des constantes de Hamaker obtenues pour les interactions de deux particules dans le vide sont les suivantes :

	<b>A<sub>ij</sub></b> <b>(J)</b>		<b>A<sub>ij</sub></b> <b>(J)</b>
Hydrate A- Hydrate A	$1,14.10^{-19}$	Hydrate B- Hydrate B	$1,20.10^{-19}$
Hydrate A - Eau	$1,30.10^{-19}$	Hydrate B - Eau	$1,36.10^{-19}$
Eau – Eau	$1,64.10^{-19}$	Eau – Eau	$1,64.10^{-19}$

Tableau A4- 5 : Constantes de Hamaker calculées pour des interactions entre particules d'hydrates dans le vide

### Dans un milieu matériel

Dans le cas où les particules (1) et (2) sont séparées par un milieu (3), la constante de Hamaker est obtenue par :

$$A_{132} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23}$$

Dans le cas qui nous intéresse, le milieu (3) est composé d'eau et de TBAB. Les interactions entre particules vont alors dépendre de la concentration de la solution liquide.

#### Dans de l'eau pure

$$A_{heh} = A_{hh} + A_{ee} - 2A_{he}$$

Hydrate de type A	Hydrate de type B
A <sub>I-eau-I</sub> (J)	A <sub>II-eau-II</sub> (J)
$1,69.10^{-20}$	$1,10.10^{-20}$

Tableau A4- 6 : Constantes de Hamaker pour des hydrates de TBAB dans de l'eau pure

#### Dans une solution aqueuse de TBAB

Il faut tenir compte des interactions entre la phase hydrate et les molécules de TBAB en solution. La constante de Hamaker va donc être fonction de la concentration de la solution. Soient  $N_{\text{TBA}^+}$ ,  $N_{\text{Br}^-}$ ,  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  les concentrations numériques en espèces de la solution.



La densité moléculaire de la solution est définie par :  $\rho_{sol} = \frac{\rho_{v sol} N_A}{M_{sol}} = \frac{\rho_{v sol} N_A}{(1-x_{TBAB})M_{H_2O} + x_{TBAB}M_{TBAB}}$

$$A_{h-sol-h} = A_{hh} + A_{sol-sol} - 2A_{hsol}$$

$$C_{sol-sol} = [N_{Br-}(N_{Br-}C_{Br-Br-} + N_{TBA+}C_{Br--TBA+} + N_{H_2O}C_{Br--H_2O}) + N_{TBA+}(N_{Br-}C_{TBA+-Br-} + N_{TBA+}C_{TBA+-TBA+} + N_{H_2O}C_{TBA+-H_2O}) + N_{H_2O}(N_{Br-}C_{H_2O-Br-} + N_{TBA+}C_{H_2O-TBA+} + N_{H_2O}C_{H_2O-H_2O})]/(N_{Br-} + N_{TBA+} + N_{H_2O})^2$$

$$A_{sol-sol} = \pi^2 \rho_{sol}^2 C_{sol-sol}$$

Entre la solution et un hydrate de TBAB de nombre d'hydratation N :

$$C_{sol-H} = [N_{Br-}(C_{Br-Br-} + C_{Br--TBA+} + NC_{Br--H_2O}) + N_{TBA+}(C_{TBA+-Br-} + C_{TBA+-TBA+} + NC_{TBA+-H_2O}) + N_{H_2O}(C_{H_2O-Br-} + C_{H_2O-TBA+} + NC_{H_2O-H_2O})]/(N_{Br-} + N_{TBA+} + N_{H_2O})$$

$$A_{sol-H} = \pi^2 \rho_{sol} \rho_H C_{sol-H}$$

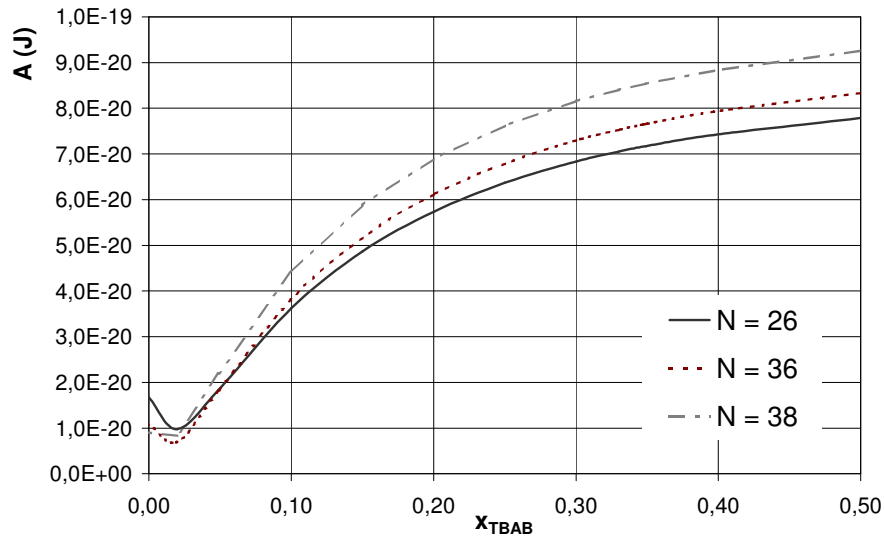


Figure A4- 2 : Evolution de la constante de Hamaker pour des hydrates de TBAB de différents nombres d'hydratation en solution en fonction de la composition de phase liquide

## Annexe 5 : Tests granulométriques menés sur des cristaux d'hydrates de TBAB

L'objectif de cette campagne de mesures est d'obtenir une estimation de la distribution des tailles des hydrates de TBAB lors de l'écoulement dans notre dispositif expérimental. La principale difficulté est de pouvoir conserver les cristaux d'hydrates suffisamment longtemps pour pouvoir réaliser une mesure de granulométrie.

### Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental mis au point a pour but de faire circuler dans la cellule de mesure du granulomètre un échantillon dilué contenant des hydrates de TBAB, stables à une température inférieure à 5°C. Ceci implique de surmonter plusieurs difficultés :

- Maintenir l'échantillon en température ;
- Conserver l'échantillon dans un milieu porteur (dispersant) non miscible ;
- Eviter l'apparition de buée sur les vitres de la cellule de mesure.

Le dispositif expérimental retenu est présenté sur la Figure A5- 1.

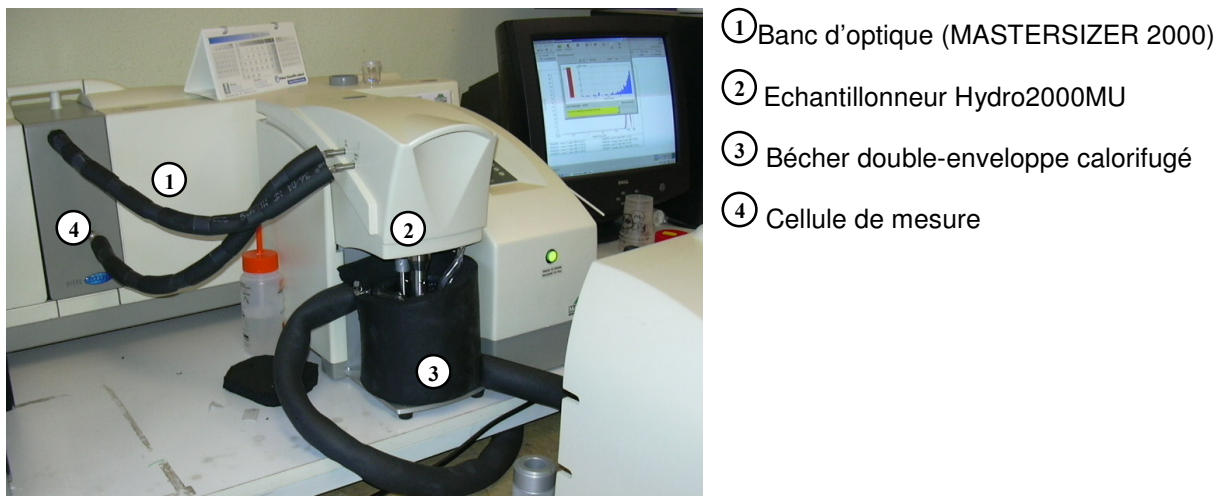


Figure A5- 1: Dispositif expérimental

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un granulomètre LASER MASTERSIZER 2000 (1). La lumière rouge est issue d'un laser Hélium-Néon ( $\lambda = 0,632 \mu\text{m}$ ), la diffusion vers l'avant, latérale et la rétrodiffusion sont mesurées.

L'échantillon est placé dans un bécher double-enveloppe (3) régulé en température. L'échantillonneur Hydro2000MU (2), équipé d'une pompe centrifuge et d'une sonde à ultrasons, plonge dans le bécher et y prélève l'échantillon qui est ensuite mis en circulation dans la cellule de mesure (4).

Afin d'éviter les problèmes liés à l'apparition de buée sur les vitres de la cellule de mesure, de l'air comprimé est soufflé sur chacune de ses vitres. Des anneaux percés de trous sont placés de part et d'autre de celle-ci, comme représenté sur la Figure A5-2.

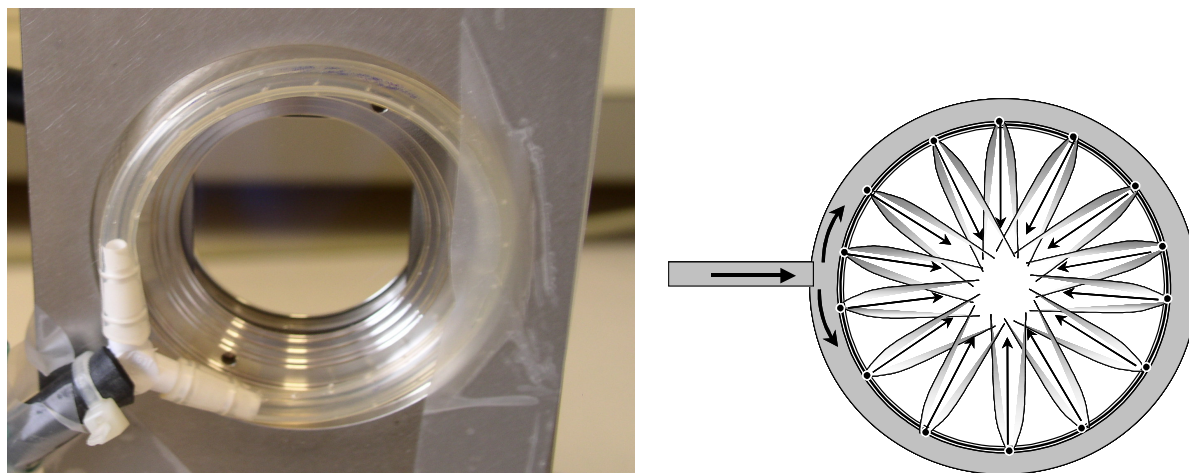


Figure A5- 2: Système « anti-buée »

### Protocole expérimental

Le dispersant est choisi de façon à être non miscible à l'eau et que son contraste optique avec les hydrates soit suffisant pour la mesure. La dilution a ainsi été réalisée avec de l'hexane, filtré de façon à limiter les impuretés.

L'hexane filtré est placé dans le réacteur double-enveloppe, dont la température est maintenue à 2°C. Il est mis en circulation dans la cellule de façon à ce que celle-ci soit parfaitement remplie de fluide dispersant.

Un coulis d'hydrates est formé dans le réacteur double-enveloppe à surface brossée de la boucle d'étude rhéologique. Des échantillons sont prélevés, placés dans le bécher double-enveloppe contenant l'hexane maintenu à faible température. La pompe est remise en marche de façon à transporter les hydrates jusqu'à la cellule de mesure, puis arrêtée en veillant à ce que la cellule reste remplie.

Les paramètres de calcul pour le MasterSizer 2000 sont les suivants :

- Diffusion de Fraunhofer (les objets ont des tailles supérieures à 10 microns et l'indice de réfraction des objets est inconnu)  $\alpha = \frac{2\pi R}{\lambda} \approx 10^3 \gg 1$  ;
- La gamme de taille est la plus large (0,02 à 2000 microns) ;
- La distribution de taille est polydisperse ;
- Les objets ne sont pas forcément sphériques.

## Résultats

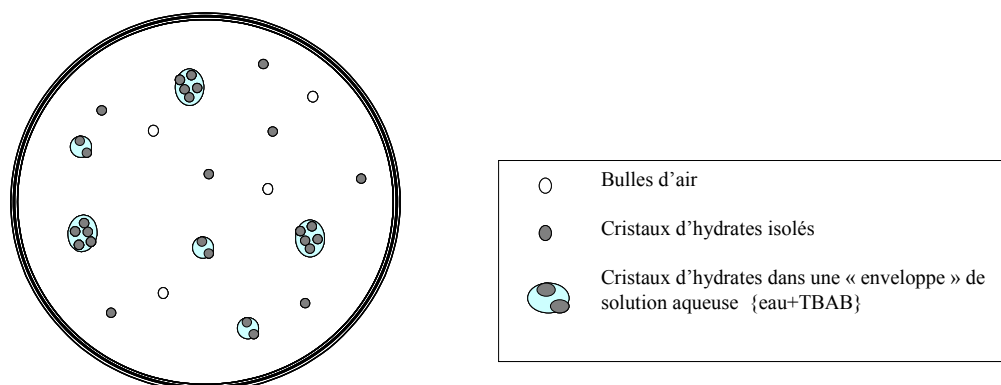


Figure A5- 3 : Observation de la cellule

Quelques exemples de granulogrammes obtenus sont présentés ci-après (Figure A5-4). Ils présentent la fraction d'objets en volume en fonction de leurs tailles. Dans la plupart des cas présentés, deux, voire trois populations différentes semblent co-exister dans la cellule de mesure du granulomètre.

- Population d'objets de petites tailles [10 – 100  $\mu\text{m}$ ] : Cristaux d'hydrates ayant partiellement fondu.
- Population d'objets de tailles moyennes [100 – 500  $\mu\text{m}$ ] : Cristaux d'hydrates et agrégats de cristaux d'hydrates.
- Population d'objets de grandes tailles  $\sim 1 \text{ mm}$  : Gouttes de solution aqueuse de TBAB.

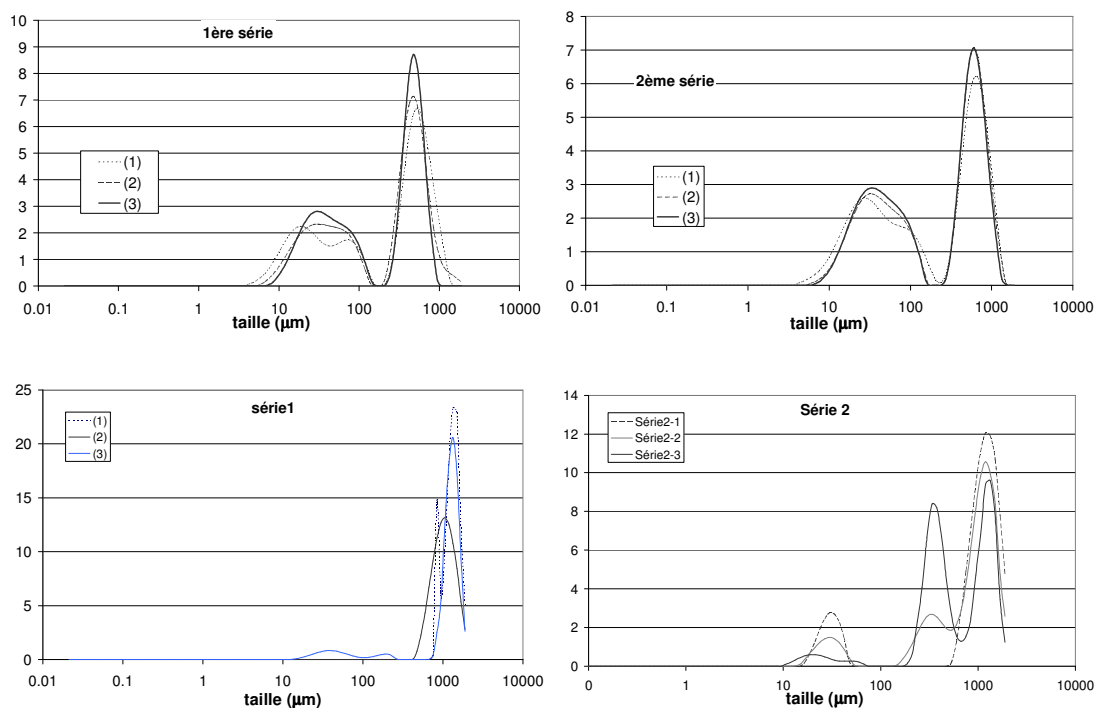


Figure A5- 4 : Exemples de granulogrammes obtenus



## Annexe 6 : Propriétés géométriques de l'écoulement en fonction de la géométrie de la conduite

### Conduite de section rectangulaire

$$A=h.L$$

$$S_i=L$$

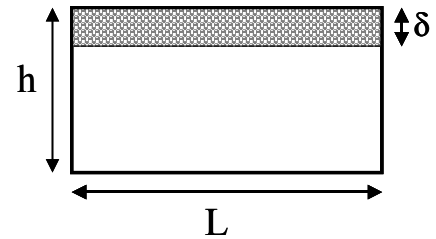
$$A_b=\delta.L$$

$$S_b=L+2\delta$$

$$A_h=(h-\delta)L$$

$$S_h=L+2(h-\delta)$$

$$\Phi_h=\frac{\bar{\Phi}.h-\Phi_m\delta}{h-\delta}$$



### Conduite de section circulaire

$$A=\frac{\pi D^2}{4}$$

$$A_b=\frac{D^2}{8}\arccos\left(1-\frac{2\delta}{D}\right)-\left(\frac{D}{2}-\delta\right)\sqrt{\delta(D-\delta)}$$

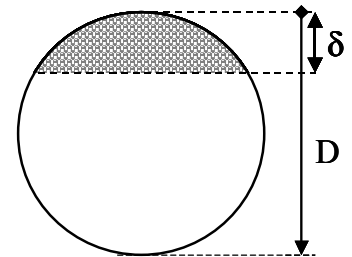
$$A_h=\frac{D^2}{4}\left[\pi-\frac{1}{2}\arccos\left(1-\frac{2\delta}{D}\right)\right]+\left(\frac{D}{2}-\delta\right)\sqrt{\delta(D-\delta)}$$

$$\bar{\Phi}_{\text{hétéro}}=\frac{\bar{\Phi}.\frac{\pi D^2}{4}-\Phi_{\text{lit}}\left[\frac{D^2}{8}\arccos\left(1-\frac{2\delta}{D}\right)-\left(\frac{D}{2}-\delta\right)\sqrt{\delta(D-\delta)}\right]}{\frac{D^2}{4}\left[\pi-\frac{1}{2}\arccos\left(1-\frac{2\delta}{D}\right)\right]+\left(\frac{D}{2}-\delta\right)\sqrt{\delta(D-\delta)}}$$

$$S_i=2\left[\frac{D^2}{4}-\left(\frac{D}{2}-\delta\right)^2\right]^{1/2}$$

$$S_b=D\arccos\left(\frac{D-2\delta}{D}\right)$$

$$S_h=D\left[\pi-\arccos\left(1-\frac{2\delta}{D}\right)\right]$$





## Annexe 7 : Paramètres d'entrée du programme pour chaque suspension étudiée

Cas traité	$\rho_s$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	$\rho_l$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	$\mu_l$ [Pa.s]	$D_p$ [m]	$D$ [m]	$\Phi_m$ [-]	$A$ [J]	Loi de viscosité
Billes de polypropylène (Reghem, 2002)	889	1000	0,001	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,050	0,62	$5 \cdot 10^{-20}$	Thomas
Coulis de glace de Hycool	911	1238	0,006	$90 \cdot 10^{-6}$	0,016 0,009	0,52	$7 \cdot 10^{-20}$	Thomas
Coulis d'hydrate de TBAB de type A ( $x_0=0,35$ )	1080	1035	0,005	$8 \cdot 10^{-6}$	0,016 0,009	0,70	$7 \cdot 10^{-20}$	Graham, Steele & Bird
Coulis d'hydrate de TBAB de type A ( $x_0=0,20$ )	1080	1020	0,004	$10 \cdot 10^{-6}$	0,016 0,009	0,70	$5 \cdot 10^{-20}$	Graham, Steele & Bird
Coulis d'hydrate de TBAB de type B ( $x_0=0,20$ )	1067	1020	0,004	$10 \cdot 10^{-6}$	0,016 0,009	0,52	$5 \cdot 10^{-20}$	Graham, Steele & Bird
Coulis d'hydrate de TBAB de type B ( $x_0=0,15$ )	1067	1018	0,003	$7 \cdot 10^{-6}$	0,016 0,009	0,45	$4 \cdot 10^{-20}$	Graham, Steele & Bird

Paramètres identiques pour tous les cas :

- accélération de la pesanteur :  $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$  ;
- coefficient de frottement sec :  $\eta = 0,27$  ;
- angle de frottement interne :  $\tan(\phi) = 0,60$  ;
- exposant entrant dans l'expression de la vitesse de flottaison des particules  $n = 3,5$

Lois de viscosité :

- Thomas (1965) : 
$$\mu_0 = \mu_l [1 + 2,5 \Phi + 10,0 \Phi^2 + 0,00273 \exp(16,6 \Phi)]$$
- Graham, Steele & Bird (1984): 
$$\mu_0 = \left\{ \mu_l (1 - V_0 \Phi)^{-2,5} \right. \\ \left. V_0 = \left[ 1 + \left( \frac{1}{\Phi_m} - 1 \right) \left[ 1 - \left( \frac{\Phi_m - \Phi}{\Phi_m} \right)^2 \right] \right]^{1/2} \right\}$$




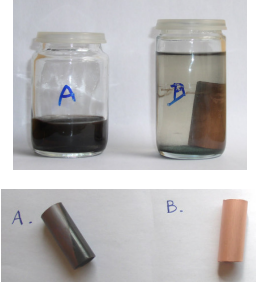


## Annexe 8 : Résultats du test de corrosion du TBAB sur le cuivre

Une même solution de TBAB à 35 % est réalisée puis partagée entre deux flacons. On se propose de suivre l'évolution d'échantillons de cuivre au cours du temps et pour deux cas différents :

- tout le morceau de cuivre est immergé
- le morceau de tube présente une partie en contact avec l'air.

<i>Date</i> <i>Durée</i>	<i>Observations liquide et cuivre</i>	<i>Masses des bouts de cuivre</i>	<i>Photos</i>
<b>27/04/2005</b> <b><math>\Delta t = 0</math></b>	X = 0,35 Les deux solutions sont claires, Les morceaux de cuivre sont brillants.	$m_A = 15,390 \text{ g}$ $m_B = 15,060 \text{ g}$	
<b>28/04/2005</b> <b><math>\Delta t = 1 \text{ jour}</math></b>	X = 0,35 Echantillon A : liquide un peu troublé. Echantillon B : RAS	-	
<b>3/05/2005</b> <b><math>\Delta t = 6 \text{ jours}</math></b>	La solution A devient de plus en plus sombre. Le cuivre A est taché en noir sur la partie à l'air, et picoté sur la partie immergée. La solution B a pris une teinte bleutée à son tour. Le cuivre B a perdu sa brillance.	$m_A = 15,390 \text{ g}$ $m_B = 15,060 \text{ g}$ pas de perte de masse détectable	
<b>11/05/2005</b> <b><math>\Delta t = 14 \text{ jours}</math></b>	Solution A toujours plus sombre, précipité de plus en plus important. Dépôt bleu-vert dans la solution B	$m_A = 15,375 \text{ g}$ $m_B = 15,052 \text{ g}$ $\Delta m_A = 0,09\%$ $\Delta m_B = 0,05\%$	

<b>20/05/05</b> <b><math>\Delta t = 23</math> jours</b>	Solution A toujours plus sombre, précipité de plus en plus important. Epaisse couche de dépôt bleu-vert dans la solution B.	Le cuivre A est taché de noir. $m_A = 15,373$ g $m_B = 15,050$ g $\Delta m_A = 0,1\%$ $\Delta m_B = 0,06\%$	
<b>7/09/05</b> <b><math>\Delta t = 4,2</math> mois</b>	La solution A est de plus en plus sombre. Le morceau de cuivre A est toujours taché de noir. Dans la solution B, le dépôt bleu-vert est plus épais. Le morceau de cuivre B semble intact	$m_A = 15,346$ g $m_B = 15,013$ g $\Delta m_A = 0,29\%$ $\Delta m_B = 0,31\%$	

## Annexe 9 : Liste des publications et communications

### Revues :

DARBOURET M., COUNIL M., HERRI J.M., *Rheological Study of TBAB hydrate slurries as secondary two-phase refrigerants*, Int. Journal of Refrigeration 28, 663-671

### Proceedings :

DARBOURET M., COUNIL M., HERRI J.M. *Etude rhéologique d'une suspension d'hydrates pour une application en climatisation*. 10<sup>ème</sup> congrès de la SFGP, Toulouse, Sept. 2005.

DARBOURET M., COUNIL M., HERRI J.M., *Crystallisation and Rheology of an hydrate slurry as secondary two-phase refrigerant for air-conditioning application*, 6<sup>th</sup> workshop on Ice Slurries, Yverdon-les-Bains, 2005 + Présentation orale.

DARBOURET M., COUNIL M., HERRI J.M., *Rheological study of an hydrate slurry for an air-conditioning application*, 5<sup>th</sup> Int. Congress on Gas Hydrates, Trondheim 2005.

LUBERT-MARTIN M., DARBOURET M., HERRI J.M., *Cold Storage and transportation using ice and hydrate slurry technology. Application to refrigeration and air conditioning*, Proceedings du 9<sup>ème</sup> congrès de la SFGP, Saint-Nazaire, Sept. 2003. + Présentation orale.

DARBOURET M., FIDEL-DUFOUR A., GRUY F., COUNIL M., HERRI J.M., *Rheological characterization of hydrate slurries : industrial contexts and applications*, Proceedings of the 9th International Conference on Multiphase Flow in Industrial Plants, Rome, 20-21 Sept. 2004.

DARBOURET M., HERRI J.M., COUNIL M., HERRI J.M., *Cristallisation et Rhéologie d'une suspension d'hydrates*, Proceedings de CRISTAL 3, Saint-Etienne, 24-25 Nov. 2004 + Présentation orale.

### Posters :

DARBOURET M., COUNIL M., HERRI J.M., *Comportement d'un coulis d'hydrates en écoulement. Application au domaine de la climatisation*. 10<sup>ème</sup> Congrès de la SFGP, Toulouse, Sept. 2005.

DARBOURET M., *Etude rhéologique de fluides secondaires diphasiques pour la réfrigération et la climatisation*, Forum « jeunes chercheurs » du 9<sup>ème</sup> congrès de la SFGP, Saint-Nazaire, Sept. 2003.

DARBOURET M., HERRI J.M., COUNIL M., *Etude rhéologique des coulis de glace et d'hydrates*, Journée de la recherche de l'école doctorale de Saint-Etienne, 23 avril 2004.

DARBOURET M., HERRI J.M., COUNIL M., *Extension de technologie : Fluides secondaires pour la climatisation et la congélation industrielles*, 15<sup>ème</sup> Rencontres Régionales de la Recherche, Lyon, 18 Oct. 2004.